

**Preparation of catalyst for conducting carbon monoxide hydrogenation reactions involves compositing Group VIII metal or salt on support, and washing with hydrocarbyl ammonium hydroxide or ammonium hydroxide solution**

**Patent Assignee:** EXXON RES & ENG CO; EXXONMOBIL RES & ENG CO; KRYLOVA A J; LAPIDUS A L A; TSAPKINA M V

**Inventors:** KRYLOVA A J; LAPIDUS A; LAPIDUS A L; TSAPKINA M V

**Patent Family (13 patents, 24 countries)**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
WO 2001032305	A1	20010510	WO 2000US28700	A	20001017	200133	B
AU 200112100	A	20010514	AU 200112100	A	20001017	200149	E
US 6313062	B1	20011106	US 1999430805	A	19991029	200170	E
US 20020082166	A1	20020627	US 1999430805	A	19991029	200245	E
			US 20012524	A	20011026		
NO 200202031	A	20020621	WO 2000US28700	A	20001017	200253	E
			NO 20022031	A	20020429		
EP 1276560	A1	20030122	EP 2000973604	A	20001017	200308	E
			WO 2000US28700	A	20001017		
JP 2003512925	W	20030408	WO 2000US28700	A	20001017	200333	E
			JP 2001534503	A	20001017		
US 20030166734	A1	20030904	US 1999430805	A	19991029	200359	E
			US 20012524	A	20011026		
			US 2003376584	A	20030228		
AU 769483	B	20040129	AU 200112100	A	20001017	200412	E
US 6765026	B2	20040720	US 1999430805	A	19991029	200448	E
			US 20012524	A	20011026		
			US 2003376584	A	20030228		
EP 1276560	B1	20051214	EP 2000973604	A	20001017	200602	E
			WO 2000US28700	A	20001017		
DE 60024884	E	20060119	DE 60024884	A	20001017	200614	E
			EP 2000973604	A	20001017		
			WO 2000US28700	A	20001017		
DE 60024884	T2	20060706	DE 60024884	A	20001017	200645	E
			EP 2000973604	A	20001017		

			WO 2000US28700	A	20001017
--	--	--	----------------	---	----------

**Priority Application Number (Number Kind Date):** US 2003376584 A 20030228; US 20012524 A 20011026; US 1999430805 A 19991029

Patent Details					
Patent Number	Kind	Language	Pages	Drawings	Filing Notes
WO 2001032305	A1	EN	41	0	
National Designated States,Original	AU CA JP NO				
Regional Designated States,Original	AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE				
AU 200112100	A	EN			Based on OPI patent WO 2001032305
US 20020082166	A1	EN			Division of application US 1999430805
NO 200202031	A	NO			PCT Application WO 2000US28700
EP 1276560	A1	EN			PCT Application WO 2000US28700
					Based on OPI patent WO 2001032305
Regional Designated States,Original	AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE				
JP 2003512925	W	JA	39		PCT Application WO 2000US28700
					Based on OPI patent WO

					2001032305
<u>US</u> <u>20030166734</u>	A1	EN			Division of application US 1999430805
					Division of application US 20012524
					Division of patent US 6313062
AU 769483	B	EN			Previously issued patent AU 200112100
					Based on OPI patent WO 2001032305
<u>US 6765026</u>	B2	EN			Division of application US 1999430805
					Division of application US 20012524
					Division of patent US 6313062
<u>EP 1276560</u>	B1	EN			PCT Application WO 2000US28700
					Based on OPI patent WO 2001032305
Regional Designated States,Original	BE DE FR GB IT NL				
DE 60024884	E	DE			Application EP 2000973604

					PCT Application WO 2000US28700
					Based on OPI patent EP 1276560
					Based on OPI patent WO 2001032305
DE 60024884	T2	DE			Application EP 2000973604
					PCT Application WO 2000US28700
					Based on OPI patent EP 1276560
					Based on OPI patent WO 2001032305

**Alerting Abstract: WO A1**

**NOVELTY** - A supported catalyst comprising a Group VIII noble metal is prepared by compositing a Group VIII noble metal salt onto a support, drying and calcining the composited support, washing the composited support with at least one of hydrocarbyl ammonium hydroxide or ammonium hydroxide solution, and drying and calcining the composited and washed support to form a supported catalyst.

**DESCRIPTION** - An **INDEPENDENT CLAIM** is also included for a process for the production of hydrocarbons from hydrogen and carbon monoxide comprising contacting hydrogen and carbon monoxide, in a hydrocarbon synthesis reaction using the catalyst.

**USE** - For preparing highly active catalysts for conducting carbon monoxide hydrogenation reactions, especially Fischer-Tropsch reactions, to produce hydrocarbon waxes.

**ADVANTAGE** - The process produces catalysts having higher activity and improved selectivity.

**Technology Focus:**

**CHEMICAL ENGINEERING - Preferred Process:** The composited support is further reduced with a hydrogen or hydrogen-containing gas. An iron group metal or salt is also composited into the support. The support is further composited with at least one promoter metal. A portion of the hydrocarbon is treated by fractionation, conversion in the absence of a catalyst such as steam cracking, or conversion in the presence of a catalyst such as hydroisomerization. When the treatment is fractionation, a jet or diesel fuel is recovered.

**INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Metal:** The iron group metal is cobalt, and the Group VIII noble metal is platinum. The promoter metal is rhenium. The support is silica. Preferred Compositions: The Iron Group metal is composited at 5-70 %, and the Group VIII metal is composited at 0.10-5 %, based on the weight of the catalyst (dry basis). The silica is present in the finished catalyst composition at 25-90 %.

**ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Compounds:** The hydrocarbons are primarily C5+ liquids.

**International Classification (Main):** B01J, B01J-023/56, B01J-037/06 **(Additional/Secondary):** B01J-023/89, B01J-037/02, B01J-037/08, B01J-037/18, C07C-001/04, C10G-002/00, C10G-045/58, C10G-009/36

#### International Patent Classification

IPC	Level	Value	Position	Status	Version
B01J-0023/56	A	I	F		20060101
B01J-0023/89	A	I	L		20060101
B01J-0037/06	A	I	L		20060101
C07C-0001/04	A	I	L		20060101
B01J-0021/04	A	N		R	20060101
B01J-0023/40	A	I		R	20060101
B01J-0023/56	A	I	F	B	20060101
B01J-0023/89	A	I		R	20060101
B01J-0023/89	A	I	L	B	20060101
B01J-0037/02	A	N		R	20060101
B01J-0037/06	A	I		R	20060101
B01J-0037/06	A	I	L	B	20060101
B01J-0037/08	A	N		R	20060101
B01J-0037/18	A	N		R	20060101
C07C-0001/04	A	I	L	B	20060101
C10G-0002/00	A	I		R	20060101

B01J-0023/54	C	I	F		20060101
B01J-0037/00	C	I	L		20060101
C07C-0001/00	C	I	L		20060101
B01J-0021/00	C	N		R	20060101
B01J-0023/40	C	I		R	20060101
B01J-0023/54	C	I	F	B	20060101
B01J-0023/89	C	I		R	20060101
B01J-0037/00	C	I		R	20060101
B01J-0037/00	C	I	L	B	20060101
C07C-0001/00	C	I	L	B	20060101
C10G-0002/00	C	I		R	20060101

**US Classification, Issued:** 518715000, 502326000, 502325000, 502326000, 518718000, 518715000, 502325000, 502334000, 518715000, 518721000, 502326000, 518719000, 518721000

#### **Original Publication Data by Authority**

##### **Australia**

Publication Number: AU 200112100 A (Update 200149 E)

Publication Date: 20010514

Assignee: EXXON RES & ENG CO; US (ESSO)

Language: EN

Application: AU 200112100 A 20001017 (Local application)

Priority: US 1999430805 A 19991029

Related Publication: WO 2001032305 A (Based on OPI patent )

Original IPC: B01J-23/56(A) B01J-23/89(B) B01J-37/06(B) C07C-1/04(B)

Current IPC: B01J-21/00(R,N,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-

21/04(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-23/40(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-

23/40(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-23/89(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-

23/89(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-37/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-

37/02(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-37/06(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-

37/08(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-37/18(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) C10G-

2/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C10G-2/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,C)|AU

769483 B (Update 200412 E)

Publication Date: 20040129

Assignee: EXXONMOBIL RES & ENG CO; US (ESSO)

Language: EN

Application: AU 200112100 A 20001017 (Local application)

Priority: US 1999430805 A 19991029

Related Publication: AU 200112100 A (Previously issued patent) WO 2001032305 A (Based on OPI patent )

Current IPC: B01J-21/00(R,N,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-21/04(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-23/40(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-23/40(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-23/89(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-23/89(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-37/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-37/02(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-37/06(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-37/08(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-37/18(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) C10G-2/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C10G-2/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,C)

### Germany

Publication Number: DE 60024884 E (Update 200614 E)

Publication Date: 20060119

Assignee: EXXONMOBIL RES & ENG CO; US (ESSO)

Inventor: KRYLOVA A J LAPIDUS A L TSAPKINA M V

Language: DE

Application: DE 60024884 A 20001017 (Local application) EP 2000973604 A 20001017

(Application) WO 2000US28700 A 20001017 (PCT Application)

Priority: US 1999430805 A 19991029

Related Publication: EP 1276560 A (Based on OPI patent ) WO 2001032305 A (Based on OPI patent )

Original IPC: B01J-23/54(I,98,20060101,C,F) B01J-23/56(I,DE,20060101,A,F) B01J-23/89(I,DE,20060101,A,L) B01J-37/00(I,98,20060101,C,L) B01J-37/06(I,DE,20060101,A,L) C07C-1/00(I,98,20060101,C,L) C07C-1/04(I,DE,20060101,A,L)

Current IPC: B01J-23/54(I,98,20060101,C,F) B01J-23/56(I,DE,20060101,A,F) B01J-23/89(I,DE,20060101,A,L) B01J-37/00(I,98,20060101,C,L) B01J-37/06(I,DE,20060101,A,L) C07C-1/00(I,98,20060101,C,L) C07C-1/04(I,DE,20060101,A,L)|DE 60024884 T2 (Update 200645 E)

Publication Date: 20060706

Assignee: EXXONMOBIL RES & ENG CO; US (ESSO)

Inventor: KRYLOVA A J LAPIDUS A L TSAPKINA M V

Language: DE

Application: DE 60024884 A 20001017 (Local application) EP 2000973604 A 20001017

(Application) WO 2000US28700 A 20001017 (PCT Application)

Priority: US 1999430805 A 19991029

Related Publication: EP 1276560 A (Based on OPI patent ) WO 2001032305 A (Based on OPI patent )

Original IPC: B01J-23/54(B,I,H,98,20060101,20051017,C,F) B01J-23/56(B,I,H,EP,20060101,20051017,A,F) B01J-23/89(B,I,H,EP,20060101,20051017,A,L) B01J-37/00(B,I,H,98,20060101,20051017,C,L) B01J-37/06(B,I,H,EP,20060101,20051017,A,L) C07C-1/00(B,I,H,98,20060101,20051017,C,L) C07C-1/04(B,I,H,EP,20060101,20051017,A,L)

Current IPC: B01J-23/54(B,I,H,98,20060101,20051017,C,F) B01J-23/56(B,I,H,EP,20060101,20051017,A,F) B01J-23/89(B,I,H,EP,20060101,20051017,A,L) B01J-37/00(B,I,H,98,20060101,20051017,C,L) B01J-37/06(B,I,H,EP,20060101,20051017,A,L) C07C-1/00(B,I,H,98,20060101,20051017,C,L) C07C-1/04(B,I,H,EP,20060101,20051017,A,L)

**European Patent Office**

Publication Number: EP 1276560 A1 (Update 200308 E)

Publication Date: 20030122

**\*\*VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KATALYSATOREN ZUR HYDRIERUNG VON KOHLENMONOXID; DEREN VERWENDUNG IN SOLCHEN REAKTIONEN  
PROCESS FOR THE PREPARATION OF CARBON MONOXIDE HYDROGENATION CATALYSTS; USE THEREOF FOR CONDUCTING SUCH REACTIONS PROCEDE DE PREPARATION DE CATALYSEURS D'HYDROGENATION DE MONOXYDE DE CARBONE ET LEUR UTILISATION POUR EFFECTUER DES REACTIONS\*\***

Assignee: ExxonMobil Research and Engineering Company, 1545 Route 22 East, Clinton Township, Annandale, New Jersey 08801, US (ESSO)

Inventor: KRYLOVA, Alla Jurievna, Graivorovskaja Ulitsa, 21-12, Moscow, 109518, RU  
LAPIDUS, Albert L'vovich, Kashirskoje, Shosse, 28-1-43, Moscow, 115522, RU  
TSAPKINA, Maria Vadimovna, Tarskaya, 5-1-13, Moscow, 113054, RU

Agent: Troch, Genevieve, ExxonMobil Chemical Europe Inc., P.O. Box 105, 1830 Machelen, BE

Language: EN

Application: EP 2000973604 A 20001017 (Local application) WO 2000US28700 A 20001017 (PCT Application)

Priority: US 1999430805 A 19991029

Related Publication: WO 2001032305 A (Based on OPI patent )

Designated States: (Regional Original) AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

Current IPC: B01J-21/00(R,N,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-21/04(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-23/40(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-23/40(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-23/89(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-23/89(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-37/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-37/02(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-37/06(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-37/08(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-37/18(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) C10G-2/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C10G-2/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,C)

Original Abstract: A process for the preparation of a catalyst for carbon monoxide hydrogenation particularly Fischer-Tropsch reactions; the catalyst compositions, use of the catalyst compositions for conducting such reactions. The process for producing the catalyst comprises impregnating a powder, or particulate refractory inorganic oxide solids, preferably silica, with a) a soluble compound or salt of a catalytic metal of the Iron Group, preferably cobalt, and b) a soluble compound of a Group VIII noble metal, preferably platinum, suitably by sequential contact of the solids with a solution of (a) and a solution of (b), by sequential contact of the solids with a solution of (b) and a solution of (a), or by contact with a solution which contains both (a) and (b). The metals impregnated solids, or particulate solids precursor material, after impregnation with the Group VIII noble metal, is washed with a hydrocarbyl ammonium hydroxide or ammonium hydroxide solution, the material shaped, dried and calcined, and the metals components thereof thereafter reduced. The catalyst thus formed, quite surprisingly, is more active and selective in conducting a carbon monoxide hydrogenation reaction to produce hydrocarbon waxes, with lower gas make. |EP 1276560 B1 (Update 200602 E)

Publication Date: 20051214



**\*\*VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KATALYSATOREN ZUR HYDRIERUNG VON KOHLENMONOXID; DEREN VERWENDUNG IN SOLCHEN REAKTIONEN  
PROCESS FOR THE PREPARATION OF CARBON MONOXIDE HYDROGENATION CATALYSTS; USE THEREOF FOR CONDUCTING SUCH REACTIONS PROCEDE DE PREPARATION DE CATALYSEURS D'HYDROGENATION DE MONOXYDE DE CARBONE ET LEUR UTILISATION POUR EFFECTUER DE TELLES REACTIONS\*\***

Assignee: ExxonMobil Research and Engineering Company, 1545 Route 22 East, Clinton Township, Annandale, NJ 08801, US (ESSO)

Inventor: KRYLOVA, Alla Jurievna, Graivorovskaja Ulitsa, 21-12, Moscow, 109518, RU  
LAPIDUS, Albert L'vovich, Kashirskoje, Shosse, 28-1-43, Moscow, 115522, RU  
TSAPKINA, Maria Vadimovna, Tarskaya, 5-1-13, Moscow, 113054, RU

Agent: Troch, Genevieve, ExxonMobil Chemical Europe Inc., P.O. Box 105, 1830 Machelen, BE

Language: EN

Application: EP 2000973604 A 20001017 (Local application) WO 2000US28700 A 20001017 (PCT Application)

Priority: US 1999430805 A 19991029

Related Publication: WO 2001032305 A (Based on OPI patent )

Designated States: (Regional Original) BE DE FR GB IT NL

Original IPC: B01J-23/56(A) B01J-23/89(B) B01J-37/06(B) C07C-1/04(B)

Current IPC: B01J-23/56(A) B01J-23/89(B) B01J-37/06(B) C07C-1/04(B)

Claim: 1. Verfahren zur Herstellung von tragergestutztem Katalysator, der Edelmetall der Gruppe VIII umfasst, bei dem \* (a) ein Verbund aus Gruppe VIII-Edelmetallsalz und Eisengruppenmetall in einer Konzentration des Eisengruppenmetalls im Bereich von 5 bis 70% und des Gruppe VIII-Edelmetalls im Bereich von 0,10 bis 5%, bezogen auf das Gewicht des Katalysators (Trockenbasis), auf einem Trager gebildet wird; \* (b) der als Verbund vorliegende Trager getrocknet und calciniert wird, \* (c) der als Verbund vorliegende Trager mit mindestens einer von (i) Kohlenwasserstoffammoniumhydroxid- oder (ii) Ammoniumhydroxidlösung gewaschen wird, wobei die Kohlenwasserstoffammonium- oder Ammoniumhydroxidverbindungen durch die folgende Formel \*\*gekennzeichnet\*\* sind:  $[C F 0038.0001]$  worin R1, R2, R3 und R4 gleich oder unterschiedlich sind und als Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffsubstituentengruppe mit einer Kettenlänge von 1 bis 6 identifiziert werden, die ausreicht, damit die Kohlenwasserstoffammoniumverbindung in der Waschlösung leicht solubilisiert wird, \* (d) der als Verbund vorliegende und gewaschene Trager getrocknet und calciniert wird, um einen Tragerkatalysator zu bilden, der dann mit Wasserstoff oder wasserstoffhaltigem Gas reduziert wird. 1. A process for preparing a supported catalyst comprising a Group VIII noble metal comprising: \* (a) compositing a Group VIII noble metal salt and an Iron Group metal onto a support in a concentration of the Iron Group metal ranging from 5 to 70% and of the Group VIII noble metal ranging from 0.10 to 5% based on the weight of the catalyst (dry basis), \* (b) drying and calcining the composited support, \* (c) washing the composited support with at least one of (i) hydrocarbon ammonium hydroxide, or (ii) ammonium hydroxide solution, said hydrocarbon ammonium, or ammonium hydroxide compounds being \*\*characterized by\*\* the formula  $[C F 0035.0001]$  wherein R1, R2, R3 and R4 are the same or different, and identified as hydrogen, or hydrocarbon substituent group having a chain length of from 1 to 6, sufficient that the hydrocarbon ammonium compound is readily solubilized in the

wash solution, \* (d) drying and calcining the composited and washed support to form a supported catalyst which is then reduced with a hydrogen or hydrogen containing gas. 1. Procédé pour préparer un catalyseur supporté comprenant un métal noble du groupe VIII comprenant: \* (a) la combinaison d'un sel de métal noble du groupe VIII et d'un métal du groupe du fer sur un support en concentration du métal du groupe du fer dans la plage de 5 à 70% et en concentration du métal noble du groupe VII dans la plage de 0,10 à 5% par rapport au poids du catalyseur (base sèche), \* (b) le séchage et la calcination du support composite, \* (c) le lavage du support composite avec au moins un composant choisi parmi (i) de l'hydroxyde d'hydrocarbylealuminium et/ou (ii) une solution d'hydroxyde d'ammonium, lesdits composés d'hydrocarbylealuminium ou d'hydroxyde d'ammonium étant \*\*caractérisés par\*\* la formule suivante: [CF 0042.0001] dans laquelle R1, R2, R3 et R4 sont identiques ou différents et identifiés comme de l'hydrogène ou un groupement substituant hydrocarbyle ayant une longueur de chaîne de 1 à 6, suffisante pour que le composé d'hydrocarbyleammonium soit aisément solubilisé dans la solution de lavage, \* (d) le séchage et la calcination du support composite lavé pour former un catalyseur supporté qui est ensuite réduit avec de l'hydrogène ou un gaz contenant de l'hydrogène.

#### **Japan**

Publication Number: JP 2003512925 W (Update 200333 E)

Publication Date: 20030408

Language: JA (39 pages)

Application: WO 2000US28700 A 20001017 (PCT Application) JP 2001534503 A 20001017 (Local application)

Priority: US 1999430805 A 19991029

Related Publication: WO 2001032305 A (Based on OPI patent)

Original IPC: B01J-37/06(A) B01J-23/89(B) B01J-37/02(B) B01J-37/08(B) B01J-37/18(B) C10G-2/00(B) C10G-9/36(B) C10G-45/58(B)

Current IPC: B01J-37/06(A) B01J-23/89(B) B01J-37/02(B) B01J-37/08(B) B01J-37/18(B) C10G-2/00(B) C10G-9/36(B) C10G-45/58(B)

#### **Norway**

Publication Number: NO 200202031 A (Update 200253 E)

Publication Date: 20020621

Assignee: EXXON RES & ENG CO (ESSO)

Inventor: KRYLOVA A J LAPIDUS A L TSAPKINA M V

Language: NO

Application: WO 2000US28700 A 20001017 (PCT Application) NO 20022031 A 20020429 (Local application)

Priority: US 1999430805 A 19991029

Original IPC: B01J(A)

Current IPC: B01J(A)

#### **United States**

Publication Number: US 20020082166 A1 (Update 200245 E)

Publication Date: 20020627

\*\*Process for the preparation of high activity carbon monoxide hydrogenation catalysts; the

catalyst compositions, use of the catalysts for conducting such reactions, and the products of such reactions\*\*

Assignee: Krylova, Alla Jurievna, Graivorovskaja Ulitsa, RU (KRYL-I) Lapidus, Albert L?apos; Vovich, Krashirskoje, RU (LAPI-I) Tsapkina, Maria Vadimovna, Moscow, RU (TSAP-I)

Inventor: Krylova, Alla Jurievna, Graivorovskaja Ulitsa, RU Lapidus, Albert L?apos; Vovich, Krashirskoje, RU Tsapkina, Maria Vadimovna, Moscow, RU

Agent: EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY, P.O. BOX 900, 1545 ROUTE 22 EAST, ANNANDALE, NJ, US

Language: EN

Application: US 1999430805 A 19991029 (Division of application) US 20012524 A 20011026 (Local application)

Original IPC: C07C-27/06(A) B01J-23/40(B) B01J-23/42(B)

Current IPC: B01J-21/00(R,N,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-

21/04(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-23/40(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-23/40(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-23/89(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-23/89(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-37/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-37/02(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-37/06(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-37/08(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-37/18(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) C10G-2/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C10G-2/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,C)

Original US Class (secondary): 518715 502326

Original Abstract: A process for the preparation of a catalyst useful for conducting carbon monoxide hydrogenation reactions, particularly Fischer-Tropsch reactions; the catalyst compositions, use of the catalyst compositions for conducting such reactions, and the products of these reactions. The steps of the process for producing the catalyst comprise impregnating a powder, or particulate refractory inorganic oxide solids, preferably silica, with a) a soluble compound or salt of a catalytic metal of the Iron Group, preferably cobalt, and b) a soluble compound, or salt, of a Group VIII noble metal, preferably platinum, suitably by sequential contact of the solids with a solution of (a) and a solution of (b), by sequential contact of the solids with a solution of (b) and a solution of (a), or by contact with a solution which contains both (a) and (b). The metals impregnated solids, or particulate solids precursor material, after impregnation with the Group VIII noble metal, is washed with a hydrocarbyl ammonium hydroxide or ammonium hydroxide solution, the material shaped, dried and calcined, and the metals components thereof thereafter reduced to form the finished catalyst. The catalyst formed from the hydrocarbyl ammonium hydroxide or ammonium hydroxide-washed catalyst precursor, quite surprisingly, is more active and selective in conducting a carbon monoxide hydrogenation reaction to produce hydrocarbon waxes, with lower gas make, than a catalyst of corresponding composition similarly prepared except that the catalyst was prepared from a catalyst precursor which was not washed with a hydrocarbyl ammonium hydroxide or ammonium hydroxide solution.

Claim: Having described the invention, what is claimed is: 1.\*\*19\*\*. Process for preparing a supported catalyst comprising a Group VIII noble metal comprising: \* (a) compositing a Group VIII noble metal salt on to a support, \* (b) drying and calcining the composited support, \* (c) washing the composited support with at least one of (i) hydrocarb yl ammonium hydroxide, or (ii) ammonium hydroxide solution, \* (d) drying and calcining the composited and washed support to form a supported catalyst.[US 20030166734 A1 (Update 200359 E)

Publication Date: 20030904

**\*\*Process for the preparation of high activity carbon monoxide hydrogenation catalysts; the catalyst compositions, use of the catalysts for conducting such reactions, and the products of such reactions\*\***

Assignee: Krylova, Alla Jurievna, Graivorovskaja Ulitsa, RU (KRYL-I) Lapidus, Albert L'apovovich, Krashirskoje Shosse, RU (L API-I) Tsapkina, Maria Vadimovna, Moscow, RU (TSAP-I)

Inventor: Krylova, Alla Jurievna, Graivorovskaja Ulitsa, RU Lapidus, Albert L'apovovich, Krashirskoje Shosse, RU Tsapkina, Maria Vadimovna, Moscow, RU

Agent: EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY, P.O. BOX 900, 154 5 ROUTE 22 EAST, ANNANDALE, NJ, US

Language: EN

Application: US 19994 30805 A 19991029 (Division of application) US 20012524 A 20011026 (Division of application) US 2003376584 A 20030228 (Local application)

Related Publication: US 6313062 A (Division of patent)

Original IPC: C07C-27/06(A) B01J-23/40(B) B01J-23/42(B)

Current IPC: B01J-21/00(R,N,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-

21/04(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-23/40(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-

23/40(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-23/89(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-

23/89(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-37/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-

37/02(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-37/06(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-

37/08(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-37/18(R,N,M,EP,20060101,20051008,A)

C10G-2/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C10G-2/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,C)

Original US Class (secondary): 5023 25 502326 518718 518715

Original Abstract: A process for the preparation of a catalyst useful for conducting carbon monoxide hydrogenation reactions, particularly Fischer-Tropsch reactions; the catalyst compositions, use of the catalyst compositions for conducting such reactions, and the products of these reactions. The steps of the process for producing the catalyst comprise impregnating a powder, or particulate refractory inorganic oxide solids, preferably silica, with a) a soluble compound or salt of a catalytic metal of the Iron Group, preferably cobalt, and b) a soluble compound, or salt, of a Group VIII noble metal, preferably platinum, suitably by sequential contact of the solids with a solution of (a) and a solution of (b), by sequential contact of the solids with a solution of (b) and a solution of (a), or by contact with a solution which contains both (a) and (b). The metals impregnated solids, or particulate solids precursor material, after impregnation with the Group VIII noble metal, is washed with a hydrocarbyl ammonium hydroxide or ammonium hydroxide solution, the material shaped, dried and calcined, and the metals components thereof thereafter reduced to form the finished catalyst. The catalyst formed from the hydrocarbyl ammonium hydroxide or ammonium hydroxide-washed catalyst precursor, quite surprisingly, is more active and selective in conducting a carbon monoxide hydrogenation reaction to produce hydrocarbon waxes, with lower gas make, than a catalyst of corresponding composition similarly prepared except that the catalyst was prepared from a catalyst precursor which was not washed with a hydrocarbyl ammonium hydroxide or ammonium hydroxide solution.

Claim: Having described the invention, what is claimed is: 1. **\*\*19\*\***. Process for preparing a supported catalyst comprising a Group VIII noble metal comprising: \* (a) compositing a Group

VIII noble metal salt on to a support, \* (b) drying and calcining the composited support, \* (c) washing the composited support with at least one of (i) hydrocarb yl ammonium hydroxide, or (ii) ammonium hydroxide solution, \* (d) drying and calcining the composited and washed support to form a supported catalyst. |US 6313062 B1 (Update 200170 E)

Publication Date : 20011106

**\*\*Process for the preparation of high activity carbon mono xide hydrogenation catalysts; the catalyst composition, use of the ca talysts for conducting such reactions, and the products of such react ions.\*\***

Assignee: Exxon Reserach and Engineering Company, Annandale, NJ, US

Inventor: Krylova, Alla Jurievna, Graivorovskaja Ulitsa, RU La pidus, Albert LprimeVovich, Krashirskoje, RU Tsapkina, Maria Vadimovn a, Moscow, RU

Agent: Foss; Norby L. Simon; Jay

Language: EN

Applicati on: US 1999430805 A 19991029 (Local application)

Original IPC: B01J-2 3/40(A) B01J-23/00(B) B01J-23/42(B) C07C-27/00(B)

Current IPC: B01J-2 1/00(R,N,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-

21/04(R,N,M,EP,20060101,20051 008,A) B01J-23/40(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-

23/40(R,I,M,EP,2 0060101,20051008,C) B01J-23/89(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-

23/ 89(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-37/00(R,I,M,EP,20060101,2005100 8,C) B01J-

37/02(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-37/06(R,I,M,EP,200 60101,20051008,A) B01J-

37/08(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-37/18 (R,N,M,EP,20060101,20051008,A)

C10G-2/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,A ) C10G-2/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,C)

Original US Class (secondar y): 502325 502334 518715 518721 502326

Original Abstract: A process f or the preparation of a catalyst useful for conducting carbon monoxid e hydrogenation reactions, particularly Fischer-Tropsch reactions; th e catalyst compositions, use of the catalyst compositions for conduct ing such reactions, and the products of these reactions. The steps of the process for producing the catalyst comprise impregnating a powde r, or particulate refractory inorganic oxide solids, preferably silic a, with a) a soluble compound or salt of a catalytic metal of the Iro n Group, preferably cobalt, and b) a soluble compound, or salt, of a Group VIII noble metal, preferably platinum, suitably by sequential c ontact of the solids with a solution of (a) and a solution of (b), by sequential contact of the solids with a solution of (b) and a soluti on of (a), or by contact with a solution which contains both (a) and (b). The metals impregnated solids, or particulate solids precursor m aterial, after impregnation with the Group VIII noble metal, is washe d with a hydrocarb yl ammonium hydroxide or ammonium hydroxide solutio n, the material shaped, dried and calcined, and the metals components thereof thereafter reduced to form the finished catalyst. The cataly st formed from the hydrocarb yl ammonium hydroxide or ammonium hydroxi de-washed catalyst precursor, quite surprisingly, is more active and selective in conducting a carbon monoxide hydrogenation reaction to p roduce hydrocarbon waxes, with lower gas make, than a catalyst of cor responding composition similarly prepared except that the catalyst wa s prepared from a catalyst precursor which was not washed with a hydr ocarb yl ammonium hydroxide or ammonium hydroxide solution.

Claim: 1.Process for preparing a supported catalyst comprising a Group VIII nobl e metal and an Iron Group metal comprising: \* (a) compositing a Group VIII noble metal or its salt on to a support, \* (b) drying and calcining the composited support, \* (c) washing the composited support

with at least one of (i) hydrocarb yl ammonium hydroxide, or (ii) ammonium hydroxide solution, \* (d) drying and calcining the composited and washed support to form a supported catalyst, and further comprising. \* (e) after any of the proceeding steps (a)-(d), compositing an Iron Gr oup metal or its salt onto the support. \* (f) and wherein when comprising said Iron group metal or salt on to t he support follows step (d) repeating the drying and calcining of the supported catalyst.[US 6765026 B2 (Update 200448 E)

Publication Dat e: 20040720

**\*\*Process for carbon monoxide hydrogenation\*\***

Assignee: ExxonMobil Research and Engineering Company, Annandale, NJ, US (ESSO)

Inventor: Krylova, Alla Jurievna, Graivorovskaja Ulitsa, RU Lapidus, Albert L'Vovich, Krashirskoje Shosse, RU Tsapkina, Maria Vadimovna, M oscow, RU

Agent: Simon, Jay, US Marin, Mark D., US

Language: EN

Appli cation: US 1999430805 A 19991029 (Division of application) US 2001252 4 A 20011026 (Division of application) US 2003376584 A 20030228 (Loca l application)

Related Publication: US 6313062 A (Division of patent )

Original IPC: C07C-27/06(A)

Current IPC: B01J-21/00(R,N,M,EP,200601 01,20051008,C) B01J-21/04(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-23/40(R, I,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-23/40(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-23/89(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-23/89(R,I,M,EP,20060101 ,20051008,C) B01J-37/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-37/02(R,N, M,EP,20060101,20051008,A) B01J-37/06(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) B0 1J-37/08(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-37/18(R,N,M,EP,20060101,2 0051008,A) C10G-2/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C10G-2/00(R,I,M,EP ,20060101,20051008,C)

Original US Class (secondary): 518719 518721

Or iginal Abstract: A process for the preparation of a catalyst useful f or conducting carbon monoxide hydrogenation reactions, particularly F ischer-Tropsch reactions; the catalyst compositions, use of the catal yst compositions for conducting such reactions, and the products of t hese reactions. The steps of the process for producing the catalyst c omprise impregnating a powder, or particulate refractory inorganic ox ide solids, preferably silica, with a) a soluble compound or salt of a catalytic metal of the Iron Group, preferably cobalt, and b) a solu ble compound, or salt, of a Group VIII noble metal, preferably platin um, suitably by sequential contact of the solids with a solution of ( a) and a solution of (b), by sequential contact of the solids with a solution of (b) and a solution of (a), or by contact with a solution which contains both (a) and (b). The metals impregnated solids, or pa rticulate solids precursor material, after impregnation with the Grou p VIII noble metal, is washed with a hydrocarb yl ammonium hydroxide o r ammonium hydroxide solution, the material shaped, dried and calcine d, and the metals components thereof thereafter reduced to form the f inished catalyst. The catalyst formed from the hydrocarb yl ammonium h ydroxide or ammonium hydroxide-washed catalyst precursor, quite surpr isingly, is more active and selective in conducting a carbon monoxide hydrogenation reaction to produce hydrocarbon waxes, with lower gas make, than a catalyst of corresponding composition similarly prepared except that the catalyst was prepared from a catalyst precursor whic h was not washed with a hydrocarb yl ammonium hydroxide or ammonium hy droxide solution.

Claim: Having described the invention, what is cla imed is: 1.1. A process for the production of

hydrocarbons from hydrogen and carbon monoxide comprising contacting hydrogen and carbon monoxide, under hydrocarbon synthesis reaction conditions, with a catalyst made by a process comprising: \* (a) compositing a Group VIII noble metal or its salt on to a support, \* (b) drying and calcining the composited support, \* (c) washing the composited support with at least one of (i) hydrocarbon ammonium hydroxide or (ii) ammonium hydroxide solution, \* (d) drying and calcining the composited and washed support to form a supported catalyst, and further comprising, \* (e) after any of the proceeding steps (a)-(d), compositing an Iron Group metal or its salt onto the support, \* (f) and wherein when compositing said Iron group metal or salt on to the support follows step (d), repeating the drying and calcining of the supported catalyst.

## WIPO

Publication Number: WO 2001032305 A1 (Update 200133 B)

Publication Date: 20010510

**\*\*PROCESS FOR THE PREPARATION OF CARBON MONOXIDE HYDROGENATION CATALYSTS; USE THEREOF FOR CONDUCTING SUCH REACTIONS PROCEDE DE PREPARATION DE CATALYSEURS D'HYDROGENATION DE MONOXYDE DE CARBONE ET LEUR UTILISATION POUR EFFECTUER DES REACTIONS\*\***

Assignee: EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY, P.O. Box 900, 1545 Route 22 East, Annandale, NJ 08801, US Residence: US Nationality: US (ESSO)

Inventor: KRYLOVA, Alla Jurievna, Graivorovskaja Ulitsa, 21-12, Moscow, 109518, RU  
LAPIDUS, Albert L'vovich, Kashirskoje, Shosse, 28-1-43, Moscow, 115522, RU  
TSAPKINA, Maria Vadimovna, Tarskaya, 5-1-13, Moscow, 113054, RU

Agent: SIMON, Jay, Exxon Research and Engineering Company, P.O. Box 900, Annandale, NJ 08801, US

Language: EN (41 pages, 0 drawings)

Application: WO 2000US28700 A 20001017 (Local application)

Priority: US 1999430805 A 19991029

Designated States: (National Original) AU CA JP NO (Regional Original) AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

Original IPC: B01J-23/56(A) B01J-23/89(B) B01J-37/06(B) C07C-1/04(B)

Current IPC: B01J-21/00(R,N,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-

21/04(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-23/40(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-23/40(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-23/89(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-23/89(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-37/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) B01J-37/02(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-37/06(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-37/08(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) B01J-37/18(R,N,M,EP,20060101,20051008,A) C10G-2/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C10G-2/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,C)

Original Abstract: A process for the preparation of a catalyst for carbon monoxide hydrogenation particularly Fischer-Tropsch reactions; the catalyst compositions, use of the catalyst compositions for conducting such reactions. The process for producing the catalyst comprises impregnating a powder, or particulate refractory inorganic oxide solids, preferably silica, with a) a soluble compound or salt of a catalytic metal of the Iron Group, preferably cobalt, and b) a soluble compound of a Group VIII noble metal, preferably platinum, suitably by sequential contact of the solids with a solution of (a) and a solution of (b), by sequential contact of the solids with a solution of (b) and a solution of (a), or by contact with a solution which contains

both (a) and (b). The metals impregnated solids, or particulate solids precursor material, after impregnation with the Group VIII noble metal, is washed with a hydrocarbyl ammonium hydroxide or ammonium hydroxide solution, the material shaped, dried and calcined, and the metals components thereof thereafter reduced. The catalyst thus formed, quite surprisingly, is more active and selective in conducting a carbon monoxide hydrogenation reaction to produce hydrocarbon waxes, with lower gas make. L'invention concerne un procede de preparation d'un catalyseur permettant de realiser une hydrogenation de monoxyde de carbone, et notamment des reactions Fischer-Tropsch. Elle concerne egalement des compositions catalytiques ainsi que l'utilisation desdites compositions catalytiques pour provoquer des reactions de ce type. Ce procede de preparation de ce catalyseur consiste a impregner une poudre ou des solides particulaires d'oxyde inorganique refractaire, de preference de la silice, avec a) un compose ou un sel soluble d'un metal catalytique du groupe fer, de preference du cobalt, et b) un compose soluble d'un metal noble du Groupe VIII, de preference du platine, de facon appropriee par contact sequentiel des solides avec une solution de (a) et une solution de (b), par contact sequentiel des solides avec une solution de (b) et une solution de (a), ou par contact avec une solution contenant a la fois (a) et (b). Les solides impregnes par les metaux ou le materiau precurseur de solides particulaires, apres impregnation avec le metal noble du groupe VIII, sont laves a l'aide d'une solution d'hydroxyde d'ammonium d'hydrocarbyle ou d'hydroxyde d'ammonium, puis le materiau est mis en forme, seche et calcine, les composants metalliques dudit materiau etant ensuite reduits. Etonnamment, le catalyseur ainsi forme est plus actif et plus selectif pour provoquer une reaction d'hydrogenation de monoxyde de carbone, ce qui permet de produire des cires d'hydrocarbures avec une production de gaz plus faible.

Derwent World Patents Index

© 2007 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 10705966



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2003-512925  
(P2003-512925A)

(43) 公表日 平成15年4月8日 (2003.4.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 0 1 J 37/06		B 0 1 J 37/06	4 G 0 6 9
23/89		23/89	M
37/02	1 0 1	37/02	1 0 1 D
37/08		37/08	
37/18		37/18	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 39 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-534503 (P2001-534503)  
(86) (22) 出願日 平成12年10月17日 (2000.10.17)  
(85) 翻訳文提出日 平成14年4月23日 (2002.4.23)  
(86) 国際出願番号 PCT/US 00/28700  
(87) 国際公開番号 WO 01/032305  
(87) 国際公開日 平成13年5月10日 (2001.5.10)  
(31) 優先権主張番号 09/430,805  
(32) 優先日 平成11年10月29日 (1999.10.29)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)  
(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, CA, JP, NO

(71) 出願人 エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー  
EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY  
アメリカ合衆国, テキサス州 77253-3272, ヒューストン, ビー. オー. ボックス 3272  
(72) 発明者 クライロヴァ, アラ ジュリーヴナ  
ロシア連邦, 109518, モスクワ, グライヴ  
オロヴスカヤ ウリツァ, 21-12  
(74) 代理人 弁理士 河備 健二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高活性一酸化炭素水素添加触媒の調製方法、これらの触媒組成物、このような反応を実施するためのこれらの触媒の使用、およびこのような反応の生成物

(57) 【要約】

一酸化炭素水素添加反応、特にフィッシャー・トロプシュ反応の実施に有用な触媒の調製方法；これらの触媒組成物、このような反応を実施するこれらの触媒組成物の使用、およびこれらの反応生成物。この触媒の製造方法の工程は、粉末または微粒子状耐火無機酸化物固体、好ましくはシリカを、a) 鉄族の触媒金属の可溶性化合物または塩、好ましくはコバルトで、およびb) 第VII族貴金属の可溶性化合物または塩、好ましくは白金で、好適には、これらの固体と (a) の溶液および (b) の溶液との連続的接触によって、これらの固体と (b) の溶液および (a) の溶液との連続的接触によって、あるいは (a) および (b) の両方を含む溶液との接触によって含浸させることを含む。第VII族貴金属での含浸後、金属含浸固体、または微粒子状固体前駆物質を、ヒドロカルビル水酸化アンモニウムまたは水酸化アンモニウム溶液で洗浄し、この物質を成形し、乾燥し、カ焼し、その後これら金属成分を還元して最終触媒を形成する。ヒドロカルビル水酸化アンモニウムまたは水酸化アンモニウムで洗浄された触媒前駆物質から形成

された触媒は、まったく驚くべきことに、触媒がヒドロカルビル水酸化アンモニウムまたは水酸化アンモニウム溶液で洗浄されなかった触媒前駆物質から調製された以外は同様に調製された対応組成の触媒よりも、一酸化炭素水素添加反応の実施において、より低いガス生産しか伴わずに炭化水素ロウを製造するのに、より活性的かつ選択的である。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 第ⅤⅠⅠⅠ族貴金属を含む担持触媒の調製方法であって、

(a) 第ⅤⅠⅠⅠ族貴金属塩を担体上に複合化させる工程と、

(b) 該複合化担体を乾燥およびカ焼する工程と、

(c) 該複合化担体を、(i) ヒドロカルビル水酸化アンモニウム、または (i i) 水酸化アンモニウム溶液のうちの少なくとも1つで洗浄する工程と、

(d) 該複合化されて洗浄された担体を乾燥およびカ焼して、担持触媒を形成する工程と、を含む方法。

【請求項2】 工程(d)の後に、水素または水素含有ガスを用いて、前記複合化担体を還元する工程をさらに含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 鉄族金属または塩を前記担体上に複合化させることをさらに含むことを特徴とする、請求項2に記載の方法。

【請求項4】 前記鉄族金属がコバルトであり、前記第ⅤⅠⅠⅠ族貴金属が白金であることを特徴とする、請求項3に記載の方法。

【請求項5】 前記担体を、さらに少なくとも1つの助触媒金属と複合化させることを特徴とする、請求項3に記載の方法。

【請求項6】 前記助触媒金属がレニウムであることを特徴とする、請求項5に記載の方法。

【請求項7】 触媒の重量を基準にして(乾燥ベース)、前記鉄族金属を約5%～約70%の範囲の濃度で担体上に複合化させ、前記第ⅤⅠⅠⅠ族貴金属を約0.10%～約5%の範囲の濃度で担体上に複合化させることを特徴とする、請求項3に記載の方法。

【請求項8】 前記担体がシリカであることを特徴とする、請求項3に記載の方法。

【請求項9】 前記シリカが、最終触媒組成物中に、触媒の重量を基準にして(乾燥ベース)、約25%～約90%の範囲の濃度を与えるのに十分な量で存在することを特徴とする、請求項8に記載の方法。

【請求項10】 前記触媒の金属成分が、コバルトと白金とから構成されて

いることを特徴とする、請求項3に記載の方法。

【請求項11】 工程(c)を少なくとも一回繰返すことをさらに含むことを特徴とする、請求項2に記載の方法。

【請求項12】 水素および一酸化炭素からの炭化水素の製造方法であって、水素および一酸化炭素を、炭化水素合成反応条件において、請求項3に記載の触媒と接触させることを含む方法。

【請求項13】 前記炭化水素が主としてC<sub>5</sub>+液体であることを特徴とする、請求項12に記載の方法。

【請求項14】 前記C<sub>5</sub>+液体の少なくとも一部分が、分留または転化によって処理されることを特徴とする、請求項13に記載の方法。

【請求項15】 前記処理が分留であり、輸送用燃料または燃料混合生成物が回収されることを特徴とする、請求項14に記載の方法。

【請求項16】 前記燃料または燃料混合生成物が、ジェット燃料またはディーゼル燃料であることを特徴とする、請求項15に記載の方法。

【請求項17】 前記処理が、触媒の不存在下における転化であることを特徴とする、請求項14に記載の方法。

【請求項18】 前記処理が水蒸気分解であることを特徴とする、請求項17に記載の方法。

【請求項19】 前記処理が触媒の存在下における転化であることを特徴とする、請求項14に記載の方法。

【請求項20】 前記接触転化が水素の存在下に行なわれることを特徴とする、請求項19に記載の方法。

【請求項21】 前記接触転化が水素異性化であることを特徴とする、請求項20に記載の方法。

【請求項22】 輸送用燃料またはそのための混合基材油として有用な燃料が回収されることを特徴とする、請求項21に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 発明の分野

本発明は、一酸化炭素水素添加反応、特にフィッシャー・トロプシュ反応を実施するための新規な高活性触媒の調製方法に関する。また、この触媒、この触媒を利用する方法、およびこのような方法の生成物、特に合成ガスからの高品質なワックス質パラフィンの生産にも関する。

## 【0002】

## 背景

COの水素添加に関わる反応、例えば炭化水素を製造するためのフィッシャー・トロプシュ（F-T）合成は、複雑であり、多くの段階がある。その結果、これには、多成分多機能触媒の使用が必要である。すなわち、1つまたは複数の担持触媒金属成分、例えば鉄族金属、例えばコバルトから構成されている触媒である。これは、追加の1つまたは複数の金属、例えばレニウムで改変または促進されていてもよい（「元素周期表」、Sargent-Welch Scientific Company; Skokie, Illinois 著作権1979年）。反応は、原料成分間において、1つまたは複数の触媒金属成分およびその酸化物、酸化物の還元物（これは還元が難しい）および担体成分と接触した時に生じる。これらの反応についての知識は経験的なものが多く、触媒成分のみならず、その調製方法も含む様々なパラメーターをカバーする多量の実験データの蓄積および相関が必要とされる。触媒の開発においては、試行錯誤方法が理論に勝っており、これらの方法は、触媒を利用してきた100年以上もの間のプロセス開発に基づいている。

## 【0003】

初期のF-T触媒は、第VII族または鉄族金属と珪藻土とを（例えば100重量部の珪藻土あたり100重量部のCo）、それに加えて、より高い反応温度での活性および高分子量の炭化水素の収率を改良するために、第VII族金属、例えばMnの酸化物20重量部とを複合化させて形成された。F-T触媒の開発における更なる改良の結果、MnO<sub>2</sub>の代わりにThO<sub>2</sub>（100部のCo

あたり最適には18重量部)を使用することになり、ついで $\text{ThO}_2$ の一部を第IIA族金属酸化物 $\text{MgO}$ に置換することになり、一方で、触媒の珪藻土含量を二倍にして商業的形態の触媒(100:5:8:200)が製造された。

#### 【0004】

典型的には、F-T合成反応を実施するための触媒を調製する場合、第VIII族金属を、好ましくは触媒の活性を改変または促進するために追加金属、例えば1つまたは複数の第VIII族または第VIII族金属と共に、含浸技術によって、微粒子状の耐火無機酸化物固体成分と複合化させる。例えば、まずコバルトをコバルトの可溶性化合物または塩が溶解されている溶液から、アルミナ、シリカ、またはチタニア担体上に含浸させてもよく、ついで助触媒金属、例えば白金を同様に添加してもよく、あるいはコバルトおよび白金を、コバルトおよび白金の両方の可溶性化合物または塩を含む単一溶液から、担体上に共含浸させることもできる。ついで、この金属含浸担体を、成形、乾燥、および焼し、ついで金属成分を活性化するため還元して、触媒の形成を完了させる。これら触媒は、望まれているよりもかなり低い活性、および炭化水素ワックス製造における非常に低い選択性を有している。ガス生産は所望よりも高い。その結果、これらの組成を有するが、より高い活性と改良された選択性を有する触媒の製造方法が求められている。

#### 【0005】

##### 本発明

このニーズおよびその他のものは、本発明にしたがって、触媒の調製において、1つまたは複数の耐火無機酸化物、好ましくはシリカと、鉄族の触媒金属、好ましくはコバルト、および第VIII族貴金属、好ましくは白金とを複合化することで達成される。この複合化物は、好ましくは1つまたは複数の耐火無機酸化物固体を、(a)鉄族触媒金属の可溶性化合物または塩の溶液、および(b)第VIII族貴金属の可溶性化合物または塩の溶液で含浸すること；この1つまたは複数の固体を、単一または多段工程において、および組合わせて、または次々と、別々にまたは混合して溶液と接触させること；および第VIII族貴金属塩または化合物の含浸後に、有機またはヒドロカルビル水酸化アンモニウムまたは

水酸化アンモニウム溶液を用いて、この含浸された固体を乾燥、カ焼、および洗浄して形成される。最終触媒は、好ましくはこの前駆物質を成形し、ついで前駆物質中のこれら金属の少なくとも一部分を金属状態に還元して製造される。この方法によって製造された触媒は、まったく驚くべきことに、触媒が有機またはヒドロカルビル水酸化アンモニウム、または水酸化アンモニウム溶液で洗浄されなかった触媒前駆物質から調製されたこと以外は同様に調製された対応組成の触媒よりも、一酸化炭素水素添加反応の実施において、より活性があつて選択的であり、より低いガス生産しか伴わずに炭化水素ワックスを製造する。

#### 【0006】

この発明の触媒の調製において、微粒子状固体担体を、可溶化された金属が所望の化学量論量で含まれている1つまたは複数の溶液と接触させる。例えば通常そうであるように、最初にコバルト塩、例えば硝酸コバルトの溶液とこの担体と連続的に接触し、および好ましくはコバルト含浸固体の乾燥およびカ焼後、このコバルト含浸担体と、白金塩または化合物、例えばクロロ白金酸または白金アセチルアセトネートの溶液との接触によって、コバルトおよび白金を微粒子状シリカ担体上に含浸させてもよい。逆に、これら固体の金属含浸の順序を反対にしてもよい。すなわち、先にこれらの固体を白金で含浸してもよい。この後に、乾燥およびカ焼後、これらの固体をコバルトで含浸する。あるいは、コバルトおよび白金を、両方の金属を含む単一溶液とこれらの固体と接触させ、担体上へ同時に含浸させることもできる。その後、触媒を乾燥およびカ焼してもよい。どちらの場合も、第VII族貴金属、例えば白金を担体上に複合化させた後、貴金属または白金含浸固体を、有機アンモニウム、ヒドロカルビルアンモニウム、または水酸化アンモニウムの1つまたは複数の溶液で洗浄する。好ましくは1つまたは複数の洗浄工程は、貴金属含浸担体を最初に乾燥してカ焼した後に、この担体が鉄族金属によって既に含浸されていても、されていなくても、微粒子担体への貴金属の含浸直後に実施される。1つまたは複数の触媒金属濃度の増加が望まれるならば、含浸工程サイクルを繰返してもよい。あるいは既に担体上に含浸されたもう一方の金属の濃度を増すことなく、担体上の1つの金属濃度を増すことが望ましいならば、部分的サイクルを用いてもよい。いずれにせよ触媒前駆物質は、

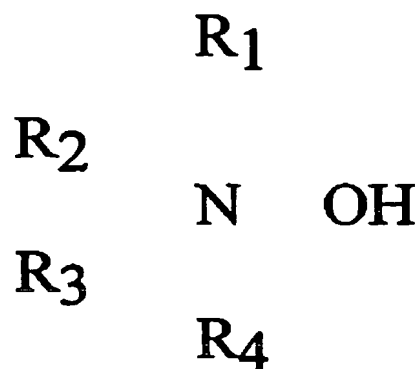
第VII族貴金属の使用後、有機アンモニウム、ヒドロカルビルアンモニウム、または水酸化アンモニウムで洗浄される。

【0007】

第VIII族貴金属を含有する微粒子状の固体を洗浄するのに用いられる有機アンモニウム、ヒドロカルビルアンモニウム、または水酸化アンモニウム化合物は、一般に下記式で特徴付けられる：

【0008】

【化1】



ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、および $R_4$ は同一または異なり、水素、または有機またはヒドロカルビル置換基、特にアルケニル、アルキニル、またはアルキル基、特に後者のものを表わす。鎖長すなわち有機またはヒドロカルビル置換基は1～約6、好ましくは1～約3であり、有機またはヒドロカルビルアンモニウム化合物が洗浄溶液、好ましくは容易に水溶化されるに十分なものであってもよい。このようなヒドロカルビル基の例は、メチル、エチル、ビニル、1-プロペニル、イソブチル、第二ブチル、第三ブチル、 $n$ -アミル、 $n$ -ヘキシル等である。好ましい化合物は、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、および $R_4$ の少なくとも2つ、好ましくは全部が水素であるものである。すなわち、例えば水またはその他の水性溶媒へのアンモニアの添加によって直接または間接に溶媒に添加された、あるいは化学反応によってトリエチルアミノまたはその他の窒素含有化合物から形成されるように現場で形成された、水酸化有機アンモニウムまたは水酸化アンモニウムで

ある。

#### 【0009】

触媒の形成において、鉄族金属、好ましくはコバルトを、触媒重量を基準にして（乾燥ベース）、約5%～約70%、好ましくは約10%～約30%の範囲の濃度で微粒子担体上に堆積させる。第V I I I族貴金属、好ましくは白金を、触媒重量を基準にして（乾燥ベース）、約0.10%～約5%、好ましくは約0.20%～約1.0%、より好ましくは約0.50%～約0.70%の範囲の濃度で微粒子担体上に担持させる。1つまたは複数の追加金属成分も、触媒の性能を改変または促進するために、所望であれば添加することができる。例えば第V I I B族または追加の第V I I I族金属、例えばレニウムを、一般に触媒重量を基準にして（乾燥ベース）、約0.5%～約5%、好ましくは約0.2%～約1.0%の範囲の濃度で、助触媒として添加してもよい。触媒の残部は、担体、好ましくはシリカから構成されている。担体は、触媒重量を基準にして（乾燥ベース）、約25%～約90%の濃度範囲にある。

#### 【0010】

微粒子状固体担体を、鉄族の触媒金属の可溶性化合物または塩、および第V I I族貴金属の可溶性化合物または塩で含浸させた後、この含浸担体を好ましくは、約80℃～約120℃の範囲の温度で好適には乾燥し、ついで流動ガストリーム中で約300℃～約600℃、好ましくは約300℃～約500℃の温度でカ焼する。

#### 【0011】

カ焼された触媒を、約250℃～約600℃、好ましくは約275℃～約475℃の温度において、約0.5時間～24時間、水素または水素含有ガスとの接触によって還元する。一般に約0.5時間～約2時間が好適である。

#### 【0012】

この調製技術によって、F-T合成による高融解ワックスの製造において活性および選択性が高められた触媒が製造される。一酸化炭素転化が増加し、C<sub>5</sub>+生成物が増加し、ガス生産が低下する。

#### 【0013】



## 炭化水素合成

好ましいフィッシャー・トロプシュ、すなわちF-T合成反応を実施する場合、水素と一酸化炭素との混合物を、鉄族金属触媒、例えばコバルトまたはルテニウム触媒上で反応させて、ワックス質生成物を製造する。これを、様々な留分、好適には重質留分または高沸点留分と、より軽質な留分または低沸点留分に、公称では700°F以上(372℃以上)反応器ワックスと700°F以下(372℃以下)留分とに分離することができる。後者、すなわち700°F以下(372℃以下)留分を、(1)F-Tコールドセパレータ液体、すなわち公称では約C<sub>6</sub>-500°F(260℃)の範囲内で沸騰する液体と、(2)F-Tホットセパレータ液体、すなわち公称では約500°F~700°F(260℃~372℃)の範囲内で沸騰する液体とに分離することができる。(3)700°F以上(272℃以上)ストリームは、F-Tコールドセパレータ液体およびホットセパレータ液体と共に、さらなる加工処理に有用な原料となる。

## 【0014】

F-T合成プロセスは、温度約160℃~約325℃、好ましくは約190℃~約260℃、圧力約5atm~約100atm、好ましくは約10~40atm、およびガス毎時空間速度約300V/Hr/V~約20,000V/Hr/V、好ましくは約500V/Hr/V~約15,000V/Hr/Vで実施される。合成ガスにおける水素対一酸化炭素の化学量論比は、高級炭化水素を製造する場合は約2.1:1である。しかしながらH/CO<sub>2</sub>比が1:1~約4:1、好ましくは約1.5:1~約2.5:1、より好ましくは約1.8:1~約2.2:1も用いることができる。これらの反応条件は、よく知られており、特定の1組の反応条件は、当業者が容易に決定することができる。反応は、事実上あらゆる種類の反応器において、例えば固定床、移動床、流動床、スラリー、沸騰床等で実施されてもよい。F-T反応器からのワックス質またはパラフィン系生成物は、本質的に非硫黄、非窒素、非芳香族化合物含有炭化水素である。これは液体生成物であり、さらなる化学反応および多様な製品への品質向上のために製造されて、遠方の地域から精製現場に輸送されるか、あるいは精製現場において製造され多様な製品に品質向上されうる。例えばそれぞれホットセパレータ液体お

よびコールドセパレータ液体、 $C_4 \sim C_{15}$ 炭化水素は、高品質パラフィン溶媒を構成し、これは所望であれば、オレフィン不純物を除去するために水素化処理されてもよく、あるいは水素化処理を行わずに多様なワックス質製品を生産するために用いられてもよい。他方、反応器ワックス、またはF-T反応器からの $C_{10}$ +液体炭化水素を、様々な水素転化反応、例えば水素化分解、水素異性化、接触脱ロウ、アイソ脱ロウ、改質等、またはこれらの組合わせによって品質向上し、(i) 燃料、すなわち例えば安定で環境に優しい非毒性中間留出物、ディーゼルおよびジェット燃料、例えば低凝固点ジェット燃料、高セタン価ジェット燃料等、(ii) 輸送車両に適した潤滑油、または潤滑剤、例えば潤滑油混合成分、および潤滑油基材油、(iii) 化学物質および特殊物質、例えば掘削泥水に用いるのに適した非毒性掘削油、工業用および医薬用グレードの白油、化学原料、モノマー、ポリマー、エマルジョン、イソパラフィン系溶媒、および様々な特殊製品を生産することができる。

## 【0015】

## (I) 最大留出物

オプションA：反応器ワックス、またはF-T反応器からの $700^{\circ}\text{F}$ 以上（ $372^{\circ}\text{C}$ 以上）沸騰留分を、水素と共に、下記の典型的で好ましいHI反応条件で運転される水素異性化反応装置HIへ直接送る。すなわち：

## 【0016】

HI反応器条件	典型的な範囲	好ましい範囲
温度、 $^{\circ}\text{F}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	300～800 (148～427)	550～750 (286～398)
全圧、psi g	0～2500	300～1200
水素処理速度		
SCF/B	500～5000	2000～4000

## 【0017】

水素異性化または選択的水素化分解において有用なほとんどすべての触媒が、この運転にとって満足すべきものであろうが、ほかの触媒よりも性能がよい触媒もある。例えば担持された第VIII族貴金属、例えば白金またはパラジウムを

含む触媒は、1つまたはそれ以上の第V I I I族卑金属、例えばニッケル、コバルトを、約0.5～20重量%の量で含む触媒のように特に有用である。これらは、第V I族金属、例えばモリブデンを約1～20重量%の量で含んでもよく、含んでいなくてもよい。これらの金属用の担体は、あらゆる耐火酸化物またはゼオライトまたはこれらの混合物であってもよい。好ましい担体には、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、シリカーアルミナリン酸塩、チタニア、ジルコニア、バナジア、およびその他の第I I I族、第I V族、第V A族、または第V I族酸化物、並びにYシーブ、例えば超安定Yシーブが含まれる。好ましい担体には、アルミナ、およびバルク担体のシリカ濃度が約50重量%未満、好ましくは約35重量%未満であるシリカーアルミナが含まれる。

#### 【0018】

好ましい触媒は、表面積が約180～400m<sup>2</sup>/g、好ましくは230～350m<sup>2</sup>/g、細孔容積が0.3～1.0ml/g、好ましくは0.35～0.75ml/g、かさ密度が約0.5～1.0g/ml、および側面圧潰強さが約0.8～3.5kg/mmである。

#### 【0019】

好ましい触媒は、第V I I I族非貴金属、例えば鉄、ニッケルが、酸性担体上に担持された第I B族金属、例えば銅と共に含まれている。この担体は、アルミナが約30重量%未満、好ましくは5～30重量%、より好ましくは10～20重量%の量で存在する非晶質シリカーアルミナである。同様にこの担体は、少量、例えば20～30重量%のバインダー、例えばアルミナ、シリカ、第I V A族金属酸化物、および様々な種類の粘土、マグネシア等、好ましくはアルミナを含んでいてもよい。触媒は、これらの金属を溶液から担体上に共浸させ、100～150℃で乾燥し、空气中で200～550℃でカ焼して調製される。

#### 【0020】

担体用の非晶質シリカーアルミナ微小球の調製は、R y l a n d、L l o y d B.、T a m e l e、M. W.、およびW i l s o n、J. N.、「分解触媒、触媒作用(C r a c k i n g C a t a l y s t s, C a t a l y s i s)」: V o l u m e V I I, E d. P a u l H. E m m e t t, R e i n h o l

d Publishing Corporation, New York, 1960年、pp. 5~9に記載されている。

## 【0021】

第VIII族金属は、約15重量%またはそれ以下、好ましくは1~12重量%の量で存在しているが、一方、第IB族金属は通常、より少量で、第VIII族金属に対し、例えば1:2~約1:20の比で存在する。典型的な触媒を下記に示す。

Ni、重量%	2.5~3.5
Cu、重量%	0.25~0.35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	65~75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (バインダー)	25~30
表面積	290~355 m <sup>2</sup> /g
細孔容積 (Hg)	0.35~0.45 ml/g
かさ密度	0.58~0.68 g/ml

## 【0022】

水素異性化装置における700°F以上(372℃以上)の700°F以下(372℃以下)への転化は、約20~80%、好ましくは20~50%、より好ましくは約30~50%である。水素異性化の間に本質的にすべてのオレフィンおよび酸素含有物質が水素添加される。

## 【0023】

好ましいオプションにおいて、コールドセパレータ液体、すなわちC<sub>6</sub>-500°(260℃)沸騰留分およびホットセパレータ液体、すなわち500°F~700°F(260℃~372℃)沸騰留分の両方を、水素化処理反応装置H/Tにおいて水素化処理条件で水素化処理し、このH/T生成物を、HI生成物と組合わせ、分留器に送る。下記に典型的で好ましいH/T反応条件を記載する。すなわち：

H/T条件	典型的な範囲	好ましい範囲
温度、°F (°C)	200~750 (94~398)	350~600 (175~315)

全圧、psig	100～1500	300～750
水素処理速度、 SCF/B	100～5000	500～1500

## 【0024】

好適な水素化処理触媒は、少なくとも1つの第VII族金属、好ましくはFe、Co、およびNi、より好ましくはCoおよび/またはNi、最も好ましくはNi；および少なくとも1つの第VI族金属、好ましくはMoおよびW、より好ましくはMoから構成されているものを、高表面積担体物質、好ましくはアルミナ上に含んでいる。その他の好適な水素化処理触媒には、ゼオライト触媒、並びに貴金属触媒であって、この貴金属がPdとPtとから選ばれるものが含まれる。1つまたは1つ以上の種類の水素化処理触媒が、同じ床で用いられてもよい。第VII族金属は、一般的には、触媒の総重量を基準にして（重量%、乾燥ベース）、約2～20%、好ましくは約4～12%の量で存在する。第VI族金属は、一般的には、5～50重量%、好ましくは約10～40重量%、より好ましくは約20～30重量%の量で存在する。

## 【0025】

ガスおよびC<sub>5</sub> - 250° F (121℃) 凝縮物ストリームを、分留器から回収する。C<sub>5</sub> - 250° F (121℃) 物質の分離および除去後、250° F ~ 700° F 以下 (121℃ ~ 372℃ 以下) のディーゼル燃料またはディーゼル燃料混合成分を、分留器から回収する。回収される700° F 以上 (372℃ 以上) 生成物成分は、潤滑油または潤滑油混合成分として好適である。

## 【0026】

分留器から回収されるディーゼル物質は、下記に示されている特性を有する：  
パラフィンが少なくとも95重量%、好ましくは少なくとも96重量%、より好ましくは少なくとも97%、さらに好ましくは少なくとも98重量%、最も好ましくは少なくとも99重量%；イソノルマル比が約0.3～3.0、好ましくは0.7～2.0；硫黄が50ppm（重量）、好ましくはゼロ；窒素が50ppm（重量）、好ましくは20ppm、より好ましくはゼロ；不飽和物が2重量%；（オレフィンおよび芳香族化合物）酸素化物が約0.001～0.3重量

%未満（酸素水を含まないものを基準とした）である。

【0027】

存在するイソパラフィンは、十分にモノメチル分岐しており、この生成物は、環式パラフィンがゼロであり、例えばシクロヘキサンを含まない。

【0028】

700°F以下（372℃以下）留分は、酸素化物リッチであり、例えばこれらの酸素化物の95%が、この比較的軽質な留分中に含まれている。さらにはこの比較的軽質な留分のオレフィン濃度は、オレフィンの回収が不必要なほど十分に低く、オレフィン留分のさらなる処理は省かれる。

【0029】

これらのディーゼル燃料は、一般に次のような特性を有する。すなわち、高いセタン価、通常50またはそれ以上、好ましくは少なくとも約60、より好ましくは少なくとも約65、潤滑性、酸化安定性、およびディーゼル配管仕様に適合する物理的性質を有する。

【0030】

この生成物は、それ自体ディーゼルとして用いることができ、あるいはだいたいの同じ沸騰範囲の原料を含むその他のあまり望ましくない石油または炭化水素と混合することもできる。混合物として用いられた場合、この生成物は、最終混合ディーゼル生成物を有意に改良するために、比較的少量、例えば10%またはそれ以上の量で用いることができる。

【0031】

この物質は、ほとんどあらゆるディーゼル製品を改良するであろうが、これは、特に低品質の精油所ディーゼルストリームと混合するのに有用である。典型的なストリームは、未精製留出物または水素添加接触留出物または熱分解留出物およびガスオイルである。

【0032】

オプションB：任意に、コールドセパレータ液体およびホットセパレータ液体は、水素化処理に付されない。比較的軽質な留分の水素化処理の不存在下に、この留分中の少量の酸素化物、主として直鎖アルコールを保持することができる。

ただし、比較的重質な反応器ワックス留分中の酸素化合物は、水素異性化工程中に除去される。水素異性化は、留出物燃料中のイソパラフィンの量を増すために用いられ、この燃料を流動点および曇り点の規格に合致させるのに役立つ。ただし、添加剤をこれらの目的に用いてもよい。

#### 【0033】

潤滑性を促すと考えられている酸素化合物は、炭化水素の結合エネルギーよりも大きい水素結合エネルギーを有するとされている（様々な化合物についてのエネルギー測定は、標準的参考文献に記載され入手可能である）。差が大きければ大きいほど、潤滑性の影響は大きくなる。酸素化合物は、また、燃料の湿潤を可能にするために、親油性末端および親水性末端も有する。

#### 【0034】

好ましい酸素化合物、第1級アルコールは、比較的最長い鎖を有しており、すなわち $C_{12}+$ 、より好ましくは $C_{12} \sim C_{24}$ 、第1級直鎖アルコールである。

#### 【0035】

存在する酸素化合物の量は、かなり少なく、水を含まない基準で酸素として少量の酸素化合物のみが、所望の潤滑性を得るために必要とされる。すなわち少なくとも約0.001重量%の酸素（水を含まない基準）、好ましくは0.001～0.3重量%の酸素（水を含まない基準）、より好ましくは0.0025～0.3重量%の酸素（水を含まない基準）である。

#### 【0036】

オプションC：もう1つのオプションとして、コールドセパレータ液体の全部または好ましくは一部分を水素化処理に付してもよく、一方、ホットセパレータ液体および反応器ワックスは水素異性化する。より幅広い留分の水素異性化によって分留容器を不要とすることができる。しかしながらジェット燃料生成物の凝固点は、ある程度妥協しなければならない。好ましくはコールドセパレータ液体の $C_5-350^{\circ}F$ （ $175^{\circ}C$ ）部分を水素化処理し、一方、 $350^{\circ}F$ 以上（ $175^{\circ}C$ ）物質を、ホットセパレータ液体および反応器ワックスと混合し、水素異性化する。ついでHI反応器の生成物を、水素化処理された $C_5-350^{\circ}F$ （ $175^{\circ}C$ ）生成物と混合して回収する。

## 【0037】

オプションD：4つ目のオプションにおいて、ジェットA-1凝固点の規格に合致しうるジェット燃料を製造できる分割原料フロースキームも提供される。このオプションにおいて、ホットセパレータ液体および反応器ワックスを水素異性化し、生成物を回収する。コールドセパレータ液体、および任意にはあらゆる残渣の500°F以下（260℃以下）成分は、水素異性化の前にホットセパレータ液体および反応器ワックスをワックス分留器で処理した後で、水素化処理する。水素化処理生成物を、（a）回収されるC<sub>5</sub>-350°F（175℃）生成物、および水素異性化される350°F以上（175℃）生成物、およびついで回収される水素異性化生成物に分離する。これらの生成物を互いに混合して、ジェットA-1凝固点規格に合致するジェット燃料を形成することができる。

## 【0038】

## (I I) 最大ディーゼルの生産

合成原油を構成するF-T反応器からの3つのストリーム、すなわち1) コールドセパレータ液体（C<sub>5</sub>-500°F）、2) ホットセパレータ液体（500°F~700°F）、および3) 反応器ワックス（700°F以上）を、それぞれ下記のようにディーゼル燃料の最大量を生産するいくつかのオプションにしたがって処理する。

## 【0039】

## オプションA：（単一反応容器：ワックス水素異性化装置）

F-T反応器からの反応器ワックスを、水素と共にワックス水素異性化装置に送る。F-T反応器からのほかの2つのストリーム、すなわちコールドセパレータ液体およびホットセパレータ液体を、水素異性化装置からの生成物と組合わせ、混合物全体を、分留塔に送る。ここで混合物を、軽質ガス、ナフサ、および700°F以下（372℃以下）留出物に分離し、一方、700°F以上（372℃以上）ストリームを、水素異性化装置において、なくなるまで再循環する。

## 【0040】

ワックス水素異性化反応を実施するために用いられる触媒は、サブセクション(I) 最大留出物、オプションAに記載されている。



## 【0041】

ワックス水素異性化反応を実施するために用いられる条件は、サブセクション (I) 最大留出物、オプションAに記載されている。

## 【0042】

オプションB：(2つの容器系：ワックス水素異性化装置および水素化処理装置)

このオプションBにおいて、オプションAにしたがって最大ディーゼルについて記載されている反応器ワックス処理スキームに変更はないが、この例では、コールドセパレータ液体およびホットセパレータ液体の両方を、水素処理条件において水素処理し、その生成物を、ワックス水素異性化装置の生成物と混合し、この混合物全体を分留して、軽質ガス、ナフサ、および留出物を回収する。

## 【0043】

水素添加反応の実施に用いられる水素化処理触媒は、サブセクション (I) 最大留出物、オプションAに記載されている。

## 【0044】

水素添加反応の実施に用いられる条件は、サブセクション (I) 最大留出物、オプションAに記載されている。

## 【0045】

オプションC：(1つの容器：ワックス水素異性化装置)

このオプションにしたがって、コールドセパレータ液体および反応器ワックスの両方を水素異性化し、ホットセパレータ液体を、水素異性化装置からの生成物と混合し、この混合物全体を分留器に送り、そこで混合物を、軽質ガス、ナフサ、および留出物に分離する。700°F以上(372℃以上)の留分を、ワックス水素異性化装置において、なくなるまで再循環する。

## 【0046】

ワックス水素異性化反応の実施に用いられる触媒は、サブセクション (I) 最大留出物、オプションAに記載されている。

## 【0047】

この水素異性化反応の実施に用いられる条件は、サブセクション (I) 最大留

出物、オプションAに記載されている。

【0048】

(III) 最大潤滑油の生産

(2つの反応容器：水素異性化装置および接触脱ロウ装置)

F-T反応器からの反応器ワックス、または700°F以上沸騰留分、およびホットセパレータ液体、または500°F～700°F沸騰留分を、水素異性化装置において反応させ、生じた生成物を分留塔に送る。これを、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>ガス、ナフサ、留出物、および700°F以上留分に分割する。

【0049】

700°F以上の留分を、好ましくは接触脱ロウ装置において脱ロウするか、あるいは接触的に脱ロウし、この生成物を低減圧蒸留または分留にも付して、1つまたは複数の潤滑油を生産する。この1つまたは複数の潤滑油は、高い粘度指数および低い流動点を有しており、高収率で回収される。

【0050】

水素異性化工程を実施する場合、少なくとも50%、より好ましくは少なくとも70%が700°F以上で沸騰する原料を水素と接触させ、総原料の重量を基準にして、この原料の700°F以上である炭化水素の約20%～約50%、好ましくは約30%～約40%を700°F以下の生成物に転化するのに十分な水素異性化条件において、水素異性化触媒上で水素異性化する。このような転化レベルにおいて、多量のn-パラフィンが水素異性化されるか、あるいはイソパラフィンに転化され、ガスおよび燃料副生物への水素化分解は最小限とされる。

【0051】

F-T反応器からの総液体排出量の約20重量%～約90重量%、好ましくは約30重量%～約70重量%を構成する水素異性化反応装置への総原料を、水素と共に水素異性化反応装置に供給する。水素異性化反応装置は、原料および水素が接触させられる水素異性化触媒床を含んでいる。この触媒は、酸性酸化物キャリアーまたは担体と複合化された金属水素添加成分または脱水素成分を含んでいる。水素異性化反応装置において、これに導入された原料が、水素異性化を経てイソパラフィンおよび比較的低い分子量物質に転化される。

## 【0052】

水素異性化反応装置で用いられる触媒の水素添加または脱水素金属成分は、元素周期表の第V I I I族金属であれば、いずれであってもよい。この金属は、好ましくは非貴金属、例えばコバルトまたはニッケルであり、好ましい金属はコバルトである。触媒的に活性な金属は、1つまたはそれ以上の金属助触媒または共触媒と共に触媒中に存在してもよい。助触媒は、特定の助触媒に応じて、金属あるいは金属酸化物として存在してもよい。好適な金属酸化物助触媒には、元素周期表の第V I族金属の酸化物が含まれる。この触媒は、好ましくはコバルトおよびモリブデンを含む。この触媒は、分解反応の抑制が必要であるので、水素化分解抑制剤を含んでいてもよい。水素化分解抑制剤は、第I B族金属であるか、通常は硫化物化された触媒的に活性な金属の形態にある硫黄源のどちらか、または第I B族金属および硫黄源である。

## 【0053】

水素異性化触媒の酸性酸化物キャリアー成分は、1つまたは複数の触媒金属をよく知られている方法によって複合化しうる担体によって供給することができる。この担体は、あらゆる酸性酸化物または酸化物の混合物、またはゼオライト、これの混合物であってもよい。好ましい担体には、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、シリカーアルミナーリン酸塩、チタニア、ジルコニア、バナジア、その他の第I I I族、第I V族、第V族、または第V I族酸化物、並びにYシーブ、例えば超安定Yシーブが含まれる。好ましい担体には、アルミナおよびシリカーアルミナが含まれ、より好ましくは、バルク担体のシリカ濃度が、約50重量%未満、好ましくは約35重量%未満であるシリカーアルミナが含まれる。最も好ましくは、この濃度は、約15重量%～約30重量%の範囲にある。アルミナが担体として用いられる時、酸性官能性を与えるために少量の塩素またはフッ素をこの担体に組込んでもよい。

## 【0054】

好ましい担持触媒は、表面積が約180～400 m<sup>2</sup> / g、好ましくは約230～約350 m<sup>2</sup> / g、細孔容積が約0.3～約1.0 ml / g、好ましくは約0.35～約0.75 ml / g、かさ密度が約0.5～1.0 g / ml、および

側面圧潰強さが約0.8～3.5mg/mmである触媒である。

【0055】

担体として用いるのに好ましい非晶質シリカーアルミナ微小球の調製は、Ryland、Lloyd B.、Tamele、M. W.、およびWilson、J. N.、「Cracking Catalysts, Catalysis」: Volume VII, Ed. Paul H. Emmett, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960に記載されている。

【0056】

水素異性化反応装置は、下記のように規定された条件で運転される。

【0057】

【表1】

主な運転変数	典型的	好ましい
温度、℃	200-450	290-400
圧力、psig	300-10,000	500-1500
水素処理速度、SCF/B	500-5000	1000-4000

【0058】

水素異性化の間、700°F以上から700°F以下への転化量は臨界的であり、約20%～約50%、好ましくは約30%～約40%であり、このような条件において、本質的にすべてのオレフィンおよび酸素化生成物が水素添加される。

【0059】

分留塔の底部から700°F以上留分を、接触脱ロウ装置に送り、ここでワックス質潤滑油分子を、流動点低下工程に付して、最終またはほぼ最終の潤滑油を製造する。これらのいくつかは、さらに潤滑油減圧パイプスチルでさらに分離を必要とするものもある。したがって接触脱ロウ装置からの潤滑油を、さらに潤滑油分子の最終生成物へそれ以上に濃縮するために、低減圧パイプスチルに送ってもよい。

【0060】

接触脱ロウ装置における最終流動点低下工程は、好ましくは、脱水素成分、脱

ロウ成分、および異性化成分を含む一体化混合粉末ペレット触媒と接触して実施される。脱水素成分は、元素周期表の第VIB族、第VIIB族、または第VIII族金属を含む触媒的に活性な1つまたは複数の金属である。脱ロウ成分は、中間または小細孔結晶性ゼオライトから構成され、異性化成分は、非晶質酸性物質から構成されている。このような触媒は、高い粘度指数および有意に低下した流動点を有する潤滑油を製造するのみならず、望ましくないガスおよびナフサの収率も低下させる。

#### 【0061】

接触脱ロウは、このようなプロセスにおいて有用な触媒と同様に、文献で十分に記載されているプロセスである。しかしながら接触脱ロウ装置で用いられる好ましい触媒は、次のようにして製造された微粒子固体粒子として特徴付けられる一体化混合粉末ペレット触媒である。すなわち、粉末分子ふるい脱ロウ成分と、粉末非晶質異性化成分であって、これらの1つまたは両方の成分、好ましくは両方が、1つまたは複数の脱水素成分（あるいは次いで、これに1つまたは複数の脱水素成分が添加される）を含むものを互いに混合し、この混合物から均質塊体を形成し、この塊体をペレット化して、固体粒子またはペレットを製造する。これらペレットの各々は、脱ロウ成分、異性化成分、および脱水素成分を均質混合で含んでいるか、あるいは脱ロウ成分、および1つまたは複数の脱水素異性化成分が添加された異性化成分を含んでおり、脱ロウ成分、異性化成分、および水素添加成分が均質混合で存在するような微粒子固体を形成する。触媒の成分は共に、協同的および相乗的に作用して、選択的に分解して原料のn-パラフィンまたはワックス質成分を転化し、反応生成物を製造するが、これらの生成物は、このプロセスからガスとして除去され、一方、枝分かれ炭化水素が、有用な潤滑油混合成分および潤滑油生成物として取り出されるように下流に送られる。この触媒によって、フィッシャー・トロプシュ反応生成物の、品質向上された生成物への転化が可能になり、これらの生成物から、高い粘度指数および低い流動点の潤滑油を回収することができる。この目的およびその他は、あまり望ましくないガスおよびナフサの生産を最小限に抑えつつ達成される。

#### 【0062】

一体化粉末ペレット触媒の調製において、1つまたは複数の触媒金属の脱水素成分を、脱ロウ成分と複合化させられるか、1つまたは複数の触媒金属の脱水素成分を、異性化成分と複合化させられるか、1つまたは複数の触媒金属の脱水素成分を、一体化粉末ペレット触媒の形成前に、脱ロウ成分および異性化成分の両方と複合化させることができる。一体化粉末ペレット触媒は、脱ロウ成分と異性化成分との複合化物から形成することもでき、ついで1つまたは複数の触媒金属の脱水素成分をその上に堆積させることもできる。好適には、脱水素成分は、元素周期表 (Sargent-Welch Scientific Company: Copyright 1968) の1つまたは複数の第VIB族、第VII B族、または第VIII族金属、好ましくは1つまたは複数の第VIII族貴金属であり、好適にはルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、および白金である。好適には、1つまたは触媒金属の脱水素成分は、総触媒重量を基準にして(乾燥ベース)、約0.1%~約5.0%、好ましくは約0.1%~約3.0%の範囲の濃度で存在する。一般に分子ふるい成分は、触媒重量を基準にして(乾燥ベース)、約2%~約80%、好ましくは約20%~約60%の範囲の濃度で触媒中に存在する。この異性化成分は一般に、触媒重量を基準にして(乾燥ベース)、約20%~約75%、好ましくは約30%~約65%の範囲の濃度で存在する。

#### 【0063】

一体化粉末ペレット触媒の脱ロウ成分は、好ましくは中間細孔、または小細孔サイズの分子ふるい、またはゼオライトである。好ましい分子ふるい脱ロウ成分は、X線結晶構造解析によって求めた場合、短軸が4.2 Å~4.8 Å、長軸が5.4 Å~7.0 Åの楕円1-D細孔を有する10員環一方向細孔物質を有する中間細孔サイズゼオライトである。

#### 【0064】

一体化粉末ペレット触媒を形成するために用いられる更に好ましい脱ロウ成分は、下記のような小細孔分子ふるいとして特徴付けられる。すなわち、ここで細孔窓は、この細孔窓の限界縁部を形成する8つの酸化物原子によって形成されている。この酸化物原子は各々、ケイ素またはアルミニウムイオンの周りに四面体

配位結合されたクラスターの、4つの酸化物原子のうち1つを構成する。これは、骨組みイオンまたは原子と呼ばれる。各酸化物イオンは、これらの構造において2つの骨組みイオンに配位結合されている。この構造は、より複雑な構造を記載する省略方法として「8環」と呼ばれる。この種類の分子ふるいを記載する場合に広範に用いられている省略表記は、「ゼオライト構造型の図解書、1996年第4改訂版 (Atlas of Zeolite Structure Types, Fourth Revised Edition 1996)」8 Zeolite 17:1-230、1996年に記載されている。このサイズの細孔は、ノルマルヘキサンよりも大きいサイズの分子を実質的に排除するようなものである。あるいは逆に、ノルマルヘキサンよりも小さいサイズの分子を細孔内へ入れることができる。小細孔分子ふるいは、約6.3 Å~2.3 Å、好ましくは約5.1 Å~3.4 Åの範囲の細孔サイズを有しており、結晶性四面体枠組み酸化物成分から構成されている。これは、好ましくは、ゼオライト、テクトケイ酸塩、四面体アルミノリン酸塩、および四面体シリコアルミノリン酸塩 (SAPPO) から成る群から選ばれる。この種類の分子ふるい成分の例は、SAPPO-56、(AFX)、ZK-5 (KF1)、 $\text{AlPO}_4-25$  (ATV)、菱沸石 (CHA)、TMA-E (EAB)、エリオナイト (ERI)、およびリンデ型 A (LTA) である。リンデ型 A ゼオライトは特に好ましい分子ふるいである。

#### 【0065】

触媒は、脱ロウ、異性化、および脱水素成分以外に、任意にバインダー物質を含んでいてもよい。このようなバインダー物質の例は、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、粘土、マグネシア、チタニア、ジルコニア、これら同士の混合物、またはこれらとその他の物質との混合物である。シリカおよびアルミナが好ましく、アルミナが最も好ましいバインダーである。バインダーが存在する時、これは一般に、総触媒の重量を基準にして (乾燥ベース、重量%)、約5%~約50%、好ましくは約20%~約30%の量で存在する。

#### 【0066】

一体化触媒は、粉末仕上げされた分子ふるい触媒と、粉末仕上げされた異性化触媒とを成分として微粉碎し、粉末にし、ついで一緒に混合し、この均質塊体を

圧縮して、微粒子固体形状、例えば塊の固体形状、押出し物、ビーズ、ペレット、ピル、タブレット等に成形して調製することができる。これらの各々の固体形状は、分子ふるい脱ロウ成分、異性化成分、および脱水素成分を含んでいる。与えられたタイプの1つまたはそれ以上の触媒を微粉碎して粉末にし、混合すると、一体化混合ペレット触媒の1つまたは複数の必要な成分を供給することができる。例えば、分子ふるい触媒は、好ましくは含浸によって、1つまたは複数の第VII族金属、最も好ましくは1つまたは複数の第VII族貴金属、例えば白金またはパラジウムと複合化させた分子ふるい成分であり、脱ロウおよび脱水素機能を供給することができる。一般にこの触媒は、触媒成分の重量を基準にして（重量％、乾燥ベース）、約0.1％～約5.0％、好ましくは約0.1％～約3.0％で含浸される。

#### 【0067】

他方で異性化および脱水素機能は、異性化触媒によって供給することができる。したがって触媒の異性化成分は、非晶質酸性物質から構成されており；異性化触媒は、触媒的に活性な金属、好ましくは周期表の第VII族貴金属、好適には異性化および脱水素機能を供給しうるルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、および白金と複合化された酸性担体から構成されている。したがって異性化触媒成分は、下記のような異性化触媒であってもよい。例えば第VIB族、第VIIIB族、第VII族金属、およびこれらの混合物、好ましくは第VII族金属、より好ましくは第VII族貴金属、最も好ましくは白金またはパラジウムから成る群から選ばれる触媒的に活性な金属が担持されており、任意には助触媒またはドーパント、例えばハロゲン、リン、ホウ素、イットリア、マグネシア等、好ましくはハロゲン、イットリア、またはマグネシア、最も好ましくはフッ素を含む耐火金属酸化物担体ベース（例えばアルミナ、シリカ-アルミナ、ジルコニア、チタン等）を含む触媒である。これらの触媒的に活性な金属は、約0.1～約5.0重量％、好ましくは約0.1～約2.0重量％の範囲で存在している。助触媒およびドーパントは、異性化触媒の酸性度を制御するために用いられる。したがって異性化触媒がベース物質、例えばアルミナを利用している時、ハロゲン、好ましくはフッ素の添加によって、得られる触媒に酸



性度が与えられる。ハロゲン好ましくはフッ素が用いられる時、これは、約0.1～約10重量%、好ましくは約0.1～約3重量%、より好ましくは約0.1～約2重量%、最も好ましくは約0.5～約1.5重量%の範囲の量で存在している。同様に、シリカーアルミナがベース物質として用いられるならば、酸性度は、シリカ対アルミナ比を調節することによって、あるいはドーパント、例えば米国特許第5,254,518号(Soled、McVicker、Gates、Miseo)において教示されているシリカーアルミナベース物質の酸性度を減少させるイットリアまたはマグネシアを添加して制御することができる。1つまたはそれ以上の異性化触媒を、微粉碎して粉末にし、混合すると、一体化された混合ペレット触媒の必要な成分のうちの2つを供給することができる。

#### 【0068】

脱ロウは、好ましくは、接触脱ロウ装置においてスラリー相、または触媒が液体パラフィン系炭化水素油の中で全体に分散されており、かつその中で移動する相において実施される。700°F以上の原料を、水素と共に接触脱ロウ装置の中に送り、反応を、下記の表に示された接触脱ロウ条件で実施する。

#### 【0069】

【表2】

主な運転変数	典型的	好ましい
温度、°F (°C)	300-840 (148-448)	500-752 (260-400)
圧力、psig	300-10,000	500-1500
水素処理速度、SCF/B	500-5000	1000-4000

#### 【0070】

接触脱ロウ装置の生成物は一般に、完全に転化された脱ロウ潤滑油混合成分であるか、または約110よりも高い粘度指数、および約-15℃未満の潤滑油流動点を有する潤滑油である。

#### 【0071】

本発明およびその実施態様は、特定の好ましい実施態様を示す下記実施例および比較例を参照して、よりよく理解されるであろう。部は、特に断りのない限り全て重量部である。

## 【0072】

## 実施例

Co-Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒前駆物質の調製

(1) シリカゲル (ロシア連邦サラバント (Salavant, Russia) のサラバント・ペトロ・ケミカル・キャタリスト・ファクトリー (Salavant Petro Chemical Catalyst Factory) によって製造された KCKG#4) の 2~4 mm 平均直径のものを粉碎し、篩にかけると、0.106~0.250 mm の平均直径の粒子から構成されている画分が得られた。この篩にかけられたシリカゲルの画分を、流動空気中で 450℃ で 5 時間カ焼し、ついで冷却した。

## 【0073】

(2) コバルト-シリカ複合化物を形成するために、15 ml 蒸留水中で 5.18 グラムの Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> \* 6H<sub>2</sub>O の溶液を調製し、溶液を激しく攪拌しつつ、カ焼されたシリカ担体 21 ml (8.38 グラム) を添加した。ついでコバルト含浸担体を水蒸気浴で乾燥した。ついで乾燥した触媒前駆物質を石英管に入れ、流動空気中、450℃ で 1 時間カ焼した。この含浸されたコバルト触媒前駆物質は、乾燥ベースで公称では 10 重量% のコバルトを含んでいた。

## 【0074】

(3) 次に、コバルト-白金/シリカ複合化物を形成するために、15 ml ベンゼン中の 0.0866 グラムの Pt (アセチルアセトネート) 溶液を調製し、この溶液に、コバルト触媒前駆物質を攪拌しながら添加した。この物質の調製は、工程 (2) に記載されている。この触媒前駆物質を水蒸気浴で乾燥し、ついで流動空気中で 450℃ で 1 時間カ焼した。この段階での触媒前駆物質は、乾燥ベースで公称では 10 重量% のコバルトと 0.5 重量% の Pt とを含んでいた。

## 【0075】

(4) (a) 工程 (3) からのコバルト-白金触媒前駆物質の第一部分を、水酸化アンモニウムで洗浄した。まず、このコバルト-白金触媒前駆物質を容器に入れ、H<sub>2</sub>O 中の 28 重量% NH<sub>3</sub> 溶液 100 ml を添加し、この溶液を 10 分間攪拌し、溶液をデカントした。ついで H<sub>2</sub>O 中の 28 重量% NH<sub>3</sub> の新鮮な二

番目の100ml部分をこの容器に添加し、10分間攪拌し、溶液をデカントした。最後に、 $H_2O$ 中の28重量%  $NH_3$ を含む新しい溶液170mlを、この容器に添加し、20分間攪拌し、ついで溶液をデカントした。この触媒前駆物質を水蒸気浴で乾燥し、この乾燥した前駆物質を、石英管に入れ、流動空気中で450℃で1時間カ焼した。

#### 【0076】

(b) 工程(3)からのコバルト-白金触媒前駆物質の第二部分を、比較テストのために取っておいた。触媒前駆物質のこの部分は、水酸化アンモニウム溶液で洗浄されなかった。

#### 【0077】

(5) それぞれ工程(4a)および(4b)において得られたコバルト-白金触媒の、2つの部分の各々におけるコバルト濃度をさらに増すために、15ml蒸留水中の5.18グラムの $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を含む2つの溶液を調製し、各々を攪拌しつつ、それぞれ触媒前駆物質(4a)および(4b)に添加した。各々の触媒前駆物質、水酸化アンモニウム洗浄サンプル、および洗浄されていないサンプルを、水蒸気浴で乾燥した。どれもカ焼されなかった。この段階において、各々の触媒前駆物質は、公称では20重量%のコバルトと0.5重量%の白金とを含んでいた。

#### 【0078】

触媒を形成するための、 $Co-Si/SiO_2$ 触媒前駆物質の還元

(6) それぞれ工程(5)に記載されている触媒前駆物質の2つの部分、水酸化アンモニウム洗浄サンプル、および洗浄されていないサンプルを、各々60mlの1~3mm石英粒子と混合し、内径25mmの石英反応器に入れた。ガラスウールをこの反応器の底部に置き、この触媒/石英混合物を定位置に保持し、10mlの1~3mm石英粒子から成る層を触媒/石英混合物の上部に置いた。水素は、反応器に入れる前に、不純物を除去するためにKOHペレット塔(ペレット直径は公称で3~5mm)を通過させた。ついで、水素を室温および大気圧で、毎時ガス空間速度(GHSV)  $2000\text{ h}^{-1}$ で15分間反応器に通した。反応器温度を、40~45分間にわたって450℃まで高めた。この条件を1時

間保持した。ついで、反応器を流動水素中に室温まで冷ましておいた。反応器を冷却した後、水素流を、大気圧において $100\text{ hr}^{-1}$  GHSVで15分間、2:1の $\text{H}_2$ :CO合成ガス混合物と置換した(水素の場合のように、不純物を除去するために、合成ガス混合物は、まずKOHペレット塔を通過させた)。その後、バルブを反応器の入口および出口で閉鎖し、触媒を合成ガス混合物下に保存した。

#### 【0079】

Co-Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒での合成反応

(7) それぞれ水酸化アンモニウムで洗浄された触媒前駆物質、および洗浄されていない触媒前駆物質からの触媒の各々を用いて、下記のように運転を実施した。

#### 【0080】

工程(6)に記載されている反応器、触媒に、 $100\text{ hr}^{-1}$  GHSVで1 atm圧で合成ガス混物流を再び送った。この合成ガス組成は、 $\text{H}_2$ :CO容積が2:1であった。反応器温度を、約40分かけ室温から160℃に高めた。この条件を5時間保持した。その後、反応器を流動合成ガス混合物中で室温まで冷まし、触媒を、工程(6)に記載されている合成ガス混合物下に保存した。翌日、テストを同じ手順にしたがって再開した。ただし、テスト温度は10℃高くした。最適な運転温度が見つけれられるまで、これを毎日繰返した。最適な運転温度は、反応器に送られる合成ガス混合物原料の標準立法メートルあたりのグラムC<sub>5</sub>+生成物によって測定した場合、C<sub>5</sub>+生成物の収率が最大にされる温度として規定された。最適な運転温度を見つけるには、C<sub>5</sub>+収率が以前のテストから減少するまで、10℃毎に反応器温度を増すことが必要であった。以前のテストからの温度が最適温度である。触媒性能は、ガス収縮、ガスクロマトグラフィーによる生成物ガス組成、およびC<sub>5</sub>+液体生成物収率を測定して決定された。C<sub>5</sub>+は、2つのトラップを用いて、反応器流出物から回収された。第一トラップは水冷され、第二トラップは、乾燥氷/アセトン(-80℃)で冷却された。第一トラップにおけるC<sub>5</sub>+生成物は直接重量測定された。第二トラップにおける液体生成物は、重量を測定する前にC<sub>4</sub>-成分を蒸発させるため、まず室温まで

温められた。両方のトラップにおける炭化水素液体生成物の組合わされた重量が、 $C_5$ +生成物収率を決定するために用いられた。最適温度からの $C_5$ +生成物は、炭化水素のタイプおよび炭素鎖長の分布を決定するために、さらに分析された。時々、非最適温度テストからの $C_5$ +生成物が組合わされ、分析された。

【0081】

表1は、2つの $Co-Pt/SiO_2$ 触媒から得られた結果を比較している。これらは、それぞれ洗浄されていない前駆物質から製造されたもの、および $NH_4OH$ で洗浄された前駆物質から製造されたものである。

【0082】

【表3】

表1:  $\text{NH}_4\text{OH}$  洗浄処理を行なって、および行わずに製造された、20重量%  $\text{Co}/0.5$  重量%  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  触媒

洗浄処理	最適温度 °C	CO 転化率 %	収率, g/立方m合成ガス				C <sub>6</sub> +組成、重量%			
			CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> +	C <sub>6</sub> + 選択率 %	オレフィン	線状 パラフィン	枝分かれ パラフィン
無し	220	65	25	20	28	92	67	4	58	37
NH <sub>4</sub> OH	200	83	16	19	26	139	80	11	61	28

【0083】

$\text{Co}/\text{SiO}_2$  触媒を用いた合成反応

(8) 貴金属成分を含まないという以外は同様な触媒、すなわちコバルト-シリカ触媒は、触媒調製工程中、触媒前駆物質の $\text{NH}_4\text{OH}$ 洗浄によって恩恵を受けない。実際、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 洗浄工程は有害である。これを証明するために、20重量%の $\text{Co}/\text{SiO}_2$ 触媒を、前記のように調製した。ただしPtの前駆物質への添加工程は省いた。 $\text{Co}/\text{SiO}_2$ 触媒前駆物質を、2つの部分に分けた。1つの部分は $\text{NH}_4\text{OH}$ で洗浄されたが、もう一方は洗浄されなかった。 $\text{Co}/\text{SiO}_2$ 触媒は、触媒前駆物質である2つの部分の各々から調製され、炭化水素合成運転は、工程(7)に記載されている各々を用いて行なわれた。結果を表2に示す。

【0084】

【表4】

表2:  $\text{NH}_4\text{OH}$ 洗浄処理を行なって、および行わずに製造された、20重量% $\text{Co}/\text{SiO}_2$ 触媒

洗浄処理	最適温度 °C	CO 転化率%	収率、g/立方m合成ガス					C <sub>5</sub> +組成、重量%			
			CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> +	C <sub>5</sub> + 選択率 %	オレフィン	線状 パラフィン	枝分かれ パラフィン	
無し	200	73	17	17	26	118	66	7	58	35	
$\text{NH}_4\text{OH}$	200	64	20	16	34	95	58	9	59	32	

【0085】

$\text{NH}_4\text{OH}$ で洗浄した $\text{Co-Pt}/\text{SiO}_2$ 前駆物質から製造された触媒は、



洗浄されていない前駆物質から製造された $\text{Co-Pt/SiO}_2$ 触媒よりも、多くの利点を与えることは非常に明白である。すなわち、これはとりわけ、 $20^\circ\text{C}$ より低い運転温度における最適生成物分布、より高い $\text{CO}$ 転化率、高い $\text{C}_5$ +生成物および $\text{C}_6$ +選択率、および低いガス生産が得られる。 $\text{C}_5$ +生成物は、かなり高いオレフィン含量を有する。

【0086】

これに対して、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 洗浄された $\text{Co/SiO}_2$ 前駆物質、すなわち貴金属を含まないものから製造された $\text{Co/SiO}_2$ 触媒は、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 洗浄によって悪い影響を受けた。 $\text{CO}$ 転化率は低下し、 $\text{C}_5$ +生成物および $\text{C}_5$ +選択率は低下し、ガス生産は増加した。 $\text{C}_5$ +生成物は、オレフィン含量を増加させた。

【0087】

本発明による炭化水素合成方法によって製造された炭化水素は、 $\text{C}_5$ +炭化水素の全部または一部分を、分留および/転化に付すことによって、一般的にはより価値のある製品に品質向上される。転化とは、炭化水素の少なくとも一部分の分子構造が変えられる1つまたはそれ以上の操作を意味しており、これには、非接触プロセス（例えば水蒸気分解）および1つの留分を好適な触媒と接触させる接触プロセス（例えば接触分解）の両方が含まれる。もしも水素が反応物として存在するならば、このようなプロセス工程は、一般的には水素転化と呼ばれ、これには例えば水素異性化、水素化分解、水素化脱ロウ、水素精製、および水素化处理と呼ばれる過酷な水素精製が含まれ、これらすべては、パラフィンリッチな炭化水素原料を含む炭化水素原料の水素転化について文献でよく知られている条件で実施される。転化によって形成される価値のある生成物の例証的であるが非限定的な例には、合成原油の1つまたはそれ以上、液体燃料、オレフィン、溶媒、潤滑油、工業または医薬油、ワックス質炭化水素、窒素および酸素含有化合物等が含まれる。液体燃料には、自動車用ガソリンの1つまたはそれ以上、ディーゼル燃料、ジェット燃料、および灯油が含まれ、一方、潤滑油には、例えば自動車油、ジェット油、タービン油、および金属加工油が含まれる。工業油には、井戸掘削液、農業油、伝熱流体等が含まれる。

【0088】

本発明の実施において様々なほかの実施態様および修正は、前記発明の範囲および精神から逸脱することなく、当業者には明白であろうし、当業者が容易になしえたと理解される。したがって、ここに添付された特許請求の範囲を、前記の正確な記載に限定する意図はなく、むしろこれらの特許請求の範囲は、本発明に存在する特許性のある新規性の特徴のすべてを包含すると考えられる。これには、本発明が属する技術分野の当業者によって、これと同等なものとして扱われるような特徴および実施態様のすべてが含まれる。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		Int. Application No. PCT/US 00/28700
IPC 7 801J23/56 801J23/89 801J37/06 C07C1/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 801J C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPD-Internal, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 078 743 A (KOGAN SAMSON BORISOVICH ET AL) 14 March 1978 (1978-03-14) example I	1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 553 (C-663), 8 December 1989 (1989-12-08) & JP 01 228543 A (J6C CORP), 12 September 1989 (1989-09-12) abstract	1
A	US 5 733 839 A (VAN BERGE PETER JACOBUS ET AL) 31 March 1998 (1998-03-31)	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "8" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 30 March 2001		Date of mailing of the international search report 10 04 01
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3070		Authorized officer Schwallier, J-M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US 00/28700**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US 00 28700

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/SA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1,2 and 11

Process for preparing a supported catalyst comprising a Group VIII noble metal

2. Claims: 3-10 and 12-22

Process for preparing a supported catalyst comprising a Group VIII noble metal and an Iron Group metal; its use for the production of hydrocarbons from H<sub>2</sub> and CO

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.  
PCT/US 00/28700

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4078743 A	14-03-1978	NONE	
JP 01228543 A	12-09-1989	JP 1844570 C JP 5056184 B	25-05-1994 18-08-1993
US 5733839 A	31-03-1998	AU 694010 B AU 5050096 A CA 2173515 A EP 0736326 A NO 961387 A NZ 286309 A ZA 9602759 A	09-07-1998 17-10-1996 08-10-1996 09-10-1996 08-10-1996 19-12-1997 07-10-1996

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 1 0 G	2/00	C 1 0 G	2/00
	9/36		9/36
	45/58		45/58
(72)発明者	ラビダス, アルバート ルボヴィッチ ロシア連邦, 115522, モスクワ, ショッ セ, カシルスコエ, 28-1-43		
(72)発明者	ツァプキナ, マリア ヴァヂモヴナ ロシア連邦, 113054, モスクワ, タルスカ ヤ, 5-1-13		
F ターム (参考)	4G069 AA03 AA08 BA02A BA02B BB01C BB05C BC64A BC65A BC67A BC67B BC69A BC75A BC75B BD01C BD06C BE01C CC23 DA05 EA02Y FA01 FA02 FB14 FB19 FB27 FB30 FB44 FB57 FC04 FC08		